This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

S3
$B 96 916
C 88602

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
RECEIVED BY EXCHANGE
Class
BIOLOGY
LIBRARY
G

STUDIEN

ÜBER

CHEMISCHEN UND MIKROBIOLOGISCHEN VORGÄNGE

BEIM

REIFEN DES GESALZENEN FISCHFLEISCHES

(SPECIELL VON CLUPEA HARENGUS).

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

SIGVAL SCHMIDT-NIELSEN

AUS THRONDHJEM IN NORWEGEN

AKTIETRYKKERIET I THRONDHJEM

1902.

QR117
S3
BIOLOGY
LIBRARY
G

Inhalt:

1. Einleitung . . . . . S. 5
2. Das Verfahren beim Häringspökeln . . . . . - 9
3. Zweck und Methodik der Arbeit . . . . . - 13
4. Zusammensetzung der gepökelten Häringe . . . . . - 21
5. Die allgemeinen Eigenschaften der Lake . . . . . - 23
6. Die Stickstoffvertheilung in der Lake . . . . . - 27
7. Die Eiweisskörper der Lake . . . . . - 34
8. Das Lakesediment . . . . . - 39
9. Mikrobiologische Untersuchungen . . . . . - 41
10. Beruht der Reifungsvorgang auf Autolyse? . . . . . - 45
11. Resultat . . . . . - 49
12. Literatur . . . . . - 50

166188

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Einleitung:

Unsere Nahrungsmittel verderben, zersetzen sich durch die Thätigkeit gewisser organisierter oder nicht organisierter Fermente. Diese Destruktionsarbeit findet nur statt, wenn die Nahrungsmittel keinen besonderen Bedingungen in Bezug auf Wassergehalt, Temperaturen und Anwesenheit von Salzen ausgesetzt wird.

Auf einer dauernden Entfernung von einer oder mehrerer dieser Thätigkeitsbedingungen beruht alle Conservirung oder Bewahren von Nahrungsmitteln durch kürzere oder längere Zeiträume.

So, wie die empirisch gefundenen Methoden sich gestalten, können sie zweckmässig in 4 Gruppen eingeordnet werden, ohne dass eine scharfe Trennung möglich ist, da die verschiedene Verfahren in einander greifen.

Man unterscheidet:

1) Aufbewahrung von Nahrungsmitteln bei niedriegen Temperaturen.
2) Conservirung bewirkt durch vorübergehende Anwendung von hohen Temperaturen — Sterilisirung — (Conserven nach Aperts Methode u. dergl.).
3) Conservirung durch Austrocknen.
4) Conservirung durch Anwendung kleinerer oder grösserer Mengen mehr oder weniger antiseptisch wirkender Substanzen.

Zu diese letzten Gruppe gehören auch die gewöhnlichen Einpökelungsmethoden — wie sie für Fleisch und Fische angewendet werden.

Ehe ich auf das eigentliche Thema dieser Arbeit, die sich eben mit den beim Pökeln auftretenden Processen beschäftigt, eingehe, möchte ich einige allgemeinen Vorbemerkungen machen.

Einpökeln von Fleisch ist ein uraltes, allgemein bekanntes Verfahren, das gewiss hauptsächlich zum Zwecke der Conservirung seine Anwendung gefunden hat; aber neben diesen conservierenden findet auch eine Reihe von anderen Processen statt, die einen Einfluss auf Nahrungswerth, Geschmack, Geruch u. s. w. haben.

Rationelle Untersuchungen über diese für die Nahrungsmittelhygiene so wichtigen Processe existieren erst aus den letzten Jahrzehnten und merkwürdiger-weise nur in ganz geringer Ausdehnung.

Die Arbeiten von *Max Rubner* aus dem Jahre 1877 (1)*, *Ervin Voit* aus dem Jahre 1879 (2), *Polenske* aus dem Jahre 1891 (3) und *Nothwang* aus dem Jahre 1893 (4) sind die am meisten erwähnten.

Diese Arbeiten beschäftigen sich ausschlieslich mit Säugethierfleisch und sind nicht besonders umfassend.

Nothwang hat in seiner Arbeit aus dem Jahre 1893 mehrere Daten über den osmotischen Austausch, der beim Pökeln eintritt, niedergelegt.

Er zeichnete Curven über die Geschwindigkeit womit der Salzgehalt des Fleisches bei verschiedenen Concentrationen der angewandten Salzlake zunimmt, auf.

Gleichzeitig hat er auch die Eiweiss und Phosphorsaüremengen, die in die Lake gehen und dadurch verloren werden, bestimmt. Die übrigen Untersuchungen sind nur vereinzelt und mehr gelegentlich und in ihren Resultaten ist eine Übereinstimmung zchwer zu finden.

Bezüglich des Pökelns von Fischen liegen, ebenso wie auch für das Fleischpökeln, in der Literatur eine Reihe von Analysen über eingesalzene Fischprodukte des Handels vor.

Im Jahre 1877 veröffentlichte *Aug. Almén* (5) eine Arbeit über die Zusammensetzung verschiedener Fische im frischen, gesalzenen und getrockneten Zustande.

Die Fische hatten, während des Einpökelns Wasser abgegeben und eine verhältnissmässig kleinere Salzmenge aufgenommen, weshalb sie sich nachher in ihrem procentischen Inhalt nahrhafter zeigten. Mit dem Wasser war Eiweiss in der Lake verloren gegangen.

---

*) Diese Klammern weisen auf den Literaturverzeichnis am Schlusse hin.

Ähnliche Untersuchungen über den Proces selbst, wie sie *Nothwang* für Säugethierfleisch angestellt hat, und über dessen Natur und Verlauf liegen beim Fischfleisch-pökeln nicht vor.

Dass man es auch hier hauptsächlich mit ähnlichen osmotischen Wechselwirkungen, wie beim Säugethierfleisch der Fall war, zu thun hat, darf als unzweifelhaft angenommen werden.

Aber es ist auch ausser Zweifel, dass mehrere von den eingesalzenen Fischprodukten und unter ihnen besonders die wenig gesalzenen, Processen ganz anderer Natur unterworfen sind. Zum Beispiel der norwegische „Rakörret" (Forellen) und der schwedische „Surfisk" — Gährfisch — (Häringe), Producte, die eine theilweise Verwesung oder correcter eine Gährung durchmachen.

Ferner Anchovis, Appetithäringe, Matjeshäringe und mehrere andere.

„Surfisk", der aus den Strömlingen (Clupea Harengus var. membras) bereitet wird, ist von *Carl Th. Mörner* (6) untersucht worden.

In der Lake und den bei der Gährung in reichlicher Menge gebildeten Gasen wies er eine Reihe von typischen Fäulnissprodukten nach, doch mit einer Begrenzung insofern als Indol, Scatol, Phenol, Putrescin, Cadaverin und mehrere von den Basen der gewöhnlichen, stinkenden Fäulniss nicht gebildet wurden.

Über Anchovis und verwandte Fischconseven hat *Pettersson* (7) neben experimentellen Studien über den Einfluss verschiedener Salzconcentrationen auf diejenigen mikrobiologischen Processe, die beim Einsalzen von Fleisch und Fischen enstehen können, einige Daten mitgetheilt.

In Übereinstimmung mit der von *Mörner* für Gährfische aufgestellten Behauptung meint *Pettersson,* dass die bei den wenig gesalzenen Fischconserven stattfindenden Veränderungen auf Bakterien zu beziehen sind.

Dass die Bakterien hier eine Rolle spielen und ihnen eine fast noch grössere Bedeutung in der Fischindustri beigemessen werden muss, ist, wie ich auch früher hervorgehoben habe, nicht zu bezweifeln, aber ich möchte schon an dieser Stelle die Aufmerksamkeit darauf lenken, dass die Autolyse wie ich später in dieser Arbeit

für die Pökelhäringe als neue Thatsache mittheilen werde, auch bei den wenig gesalzenen Fischconserven eine grosse Bedeutung hat, was ich beim Karpfenfleisch gelegentlich beobachtet habe.

Was die eigentlichen Pökelhäringe betrifft, so ist die Häringslake seit den 50ger Jahren mehrmals auf Ptomaine untersucht worden.

Schon im Jahre 1851 fand *Wertheim* (8) darin eine Base, die, wie er glaubte, das von ihm entdeckte Propylamin war.

Bei den Untersuchungen von *Hofman* und *Winkles* im Jahre 1855 (9) wurde nicht Propylamin, sondern das mit demselben isomere Trimethylamin nachgewiesen.

Tollens wies im Jahre 1866 (10) Methylamin nach. Die vollständigsten Untersuchungen stammen von *Brieger* und *Bocklisch,* welche im Jahre 1886 (11) mittheilten, dass sie aus der Häringslake Cholin, Trimethylamin, Dimethylamin, Methylamin und andere nicht giftige Ptomaine, welche als Bakterienstofwechselprodukte aufgefasst wurden, gefunden hätten.

Dieser Gedanke, dass die Lake von Microorganismen zersetzt werden sollte, ist zuerst von *Wehmer* aufgenommen worden, indem er im Jahre 1897 (12) mittheilt, dass er in einer Probe von Holländischer Häringslake eine reichliche Vegetation von Microorganismen, insbesondere Hefen, gefunden hätte.

Forster hat durch *Lambertz* vor Jahren auch Untersuchungen über Microorganismen in der Lake anstellen lassen, ohne dass darüber in der Literatur mehr als eine kurze Erwähnung von *Stadel* zu finden ist (13).

Ob die erwähnten und eventuelle andere mikrobiologische Zersetzungen eine Rolle beim Pökeln der Häringe spielen, oder ob sie als ein lästiges Übel aufgefasst werden müssen, ist nicht untersucht.

Ebenso wenig besitzen wir Untersuchungen über das Häringspökeln im allgemeinen, und die dabei auftretenden Processe.

Eine systematische Untersuchung war deswegen zu wünschen, und das bei uns in Norwegen um so mehr, als das Pökeln der Häringe eine sehr grosse practische Bedeutung für die Oekonomi unserer Fischereien hat.

Nachdem ich schon im Jahre 1896—97 unter Leitung von Director *Wleugel* im chemischen Laboratorium des *Throndhjems Tekniske Læreanstalt* Untersuchungen über das Fischpökeln begonnen und theilweise abgeschlossen hatte (14), war es mir eine grosse Freude als Assistent bei den *Fischereiuntersuchungen des norwegischen Staates* (Director Dr. *Johan Hjort)* mit einer Untersuchung über das Pökeln von Häringen beauftragt zu werden.

Die eigentlichen Untersuchungen fanden in unserem Laboratorium an der Universität Christiania in den Jahren 1898—1900 statt; ein Theil auch in dem Physiologischen Institute (Dir.: Prof. Dr. *Torup)* und Hygienischen Institute (Prof. Dr. *Axel Holst)* der Universität Christiania.

Das auf Reisen nach den Fischplätzen direct eingesammelte Material wurde unter anderem auch in der „Statens kemiske Kontrolstation", Throndhjem (Dr. *E. Solberg)* verwerthet.

Die jüngsten Untersuchungen habe ich hauptsächlich in Strassburg im Physiol.-Chem.-Institute (Prof. Dr. *Hofmeister)* und für ein Einzelversuch im Bacteriologischen Institute (Prof. Dr. *Forster)* im Jahre 1901 ausgeführt.

Eine Reihe von Herren und Institutionen, die mir das grosse Material verschafft haben, und deren Hülfe für die Arbeit ganz unentbehrlich war, habe ich bei einer früheren Gelegenheit danken können (14 b.).

An dieser Stelle möchte ich meinen herzlichsten Dank an Professor *J. Forster,* Strassburg; Fischereidirector Dr. *Johan Hjort,* Bergen; Professor *F. Hofmeister,* Strassburg; Professor *Axel Holst,* Christiania; Professor *Sophus Torup,* Christiania; Director *S. Wleugel,* Throndhjem; — für die mir gestattete liebenswürdigste Benützung ihrer Laboratorien und werthvolle Hülfe in der Arbeit aussprechen.

2. Das Verfahren beim Einpökeln von Häringen.

Die Häringe werden für Zwei vollständig verschiedene Zwecke eingesalzen. Erstens können sie eine kurze Zeit nach dem Einsalzen durch Auswässern, Räuchern, Marinieren, Braten, Kochen oder au

eine andere Weise zubereitet werden um früher oder später in diesem zubereiteten Zustande gegessen zu werden.

Zweitens werden die Häringe eingesalzen damit sie, kürzere oder längere Zeit sich selbst überlassen, einen Reifungsproces durchmachen können.

Wenn man von Häringspökeln und Pökelhäringen spricht, so meint man damit diese rohen Häringe, die in der Salzlake in einer eigenthümlichen Weise reifen und in diesem rohen und gereiften Zustande geniessbar sind, und auch in diesem Zustande fast ausschliesslich consumiert werden.

Auch hier muss ich darauf aufmerksam machen, dass die wirklichen Pökelhäringe scharf gesalzen sind.

Die wenig gesalzenen Häringe wie Matjes, Gährhäringe, Anchovis u. dergleichen kommen deswegen hier nicht in Betracht und werden daher von der Erwähnung ausgeschlossen.

Die Prachtiker unterscheiden mehrere verschiedene Pökelhäringe je nach Fangort und Zubereitung.

Wesentlich ist dieser Unterschied durch eine Verschiedenheit des Rohmaterials und weniger durch das holländische, norwegische oder schottische Pökelverfahren bedingt.

Was das Rohmaterial betrifft, so besteht ein grosser Unterschied zwischen den fetten Sommerhäringen mit ihrem reichlichen Peritonealfett, den mageren geschlechtsreifen Häringen mit ihrem Inhalt von Rogen und Milch (Hoden) und schliesslich den leeren, ausgelaichten Häringen (Hohlhäringen).

Diese Verschiedenheiten des Rohmaterials, welche durch die Jahreszeit und den Fangort bedingt sind, haben auf Nährwerth, Geschmack, Aussehen etc. des fertigen Products einen entscheidenden Einfluss.

Insofern darf man von vorne herein den technischen Verschiedenheiten des Pökelns, wie man es bei den Holländern, Norwegern und Schotten anwendet, weniger Bedeutung beimessen, wobei natürlich eine durch und durch sorgfältige Arbeit vorausgesetzt wird.

Im grossen ganzen geschieht das Einsalzen wie folgt:

Gleich nach dem Fange werden die Häringe mehr oder weniger ausgemacht („gekehlt"), das heisst Kiemen, Magensack, Darm etc.

werden theilweise oder vollständig entfernt, ohne das eventuelle Rogen und Milch mitgerissen werden, wonach sie gleich lagenweise mit Salz in die Tonnen gepackt werden.

Nachdem die letzte Lage fertig ist, wird die Tonne mit einer Salzlake aufgefüllt und der Deckel zugemacht. Damit ist die Tonne fertig als Handelswaare (in Fischpackung). Nach dem Verlaufe von 8 bis 14 Tagen*) oder mehr sind die Häringe gewöhnlich fertig gepökelt d. h. sie sind reif geworden und direct zum Essen verwendbar.

Die practischen Merkmale, die man dafür hat, dass die Häringe reif sind, sind fast ausschliesslich als Geschmacksache anzusehen. Die Häringe müssen, wie man sagt, ihren rohen Geschmack verloren haben; als Kennzeichen, dass dies der Fall ist, gilt, dass die Haut sich leicht abziehen lässt, und dass ebenso das Fleisch sich leicht von den Rückengräten abtrennt.

Ehe die Häringe in den Consum-Handel kommen, werden sie umgepackt. Dies geschieht theilweise, um die Waare zu sortieren, aber hauptsächlich um die Tonnen mit Häringen voll zu packen, indem diese, während des Pökelns an Volum abgenommen haben und nun die Tonne nicht mehr ausfüllen.

Beim Umpacken wird mit Ausnahme der untersten und obersten Lage kein neues Salz zugefügt. Das von dem zuerst angewandten etwa nicht gelöste Salz, wird von der Lake abgesiebt, ehe diese wieder in die Tonne eingefüllt wird.

Was die Haltbarkeit der fertigen Pökelhäringen betrifft, so ist dies, wie die practischen Erfahrungen zeigen, von einer Reihe von Factoren, wie Zustand des Rohmaterials und Behandlung desselben beim Fang, Transport, Ausmachen, Einsalzen, Verpacken, Aufbewahren abhängig.

Eine durchschnittlich gut behandelte Waare ist noch nach ein Paar Jahren verwendbar. Nach dieser Zeit werden die Häringe zähe, roth im Fleisch und im ganzen weniger apetitlich.

Man hat aber Beispiele davon, dass die Pökelhäringe in luft-

---

*) Diese Zeitangabe gilt für fette Sommerhäringe. In den kühleren Jahreszeiten vollzieht sich der Process erst in mehreren Monaten.

dicht verschlossenen Büchsen sich ausgezeichnet durch 10 Jahre gehalten haben. Auserdem auch längere Zeit in Eiskellern. Dies sind jedoch Ausnahmsfälle.

Gewöhnlich werden die Pökelhäringe binnen einem Jahre consumirt, das heist von Saison zu Saison — und im Handelsverkehr wird eine 1—2 Jahre alte Waare gewöhnlich als minderwertig betrachtet.

Die Verschiedenheiten zwischen dem holländischen, norwegischen und schottischen Verfahren sind hauptsächlich in der Ausdehnung des Ausmachens und der angewandten Salzmenge, ferner in der Pøkelungsweise und der Zeit zwischen Fang und Einsalzen zu suchen.

Während die Holländer mit 1 Tonne Salz 5 Tonnen Häringe bereiten, werden in Norwegen mit derselben Salzmenge nur 4 Tonnen gesalzen und dies trotzdem gewöhnlich die Norweger Trapani-Salz, dagegen die Holländer das leichtere Lissabon und St.-Ybes-Salz anwenden.

Dieser recht beträchtliche Mehrverbrauch von Salz hängt wohl theilweise mit der allgemeinen Beobachtung zusammen, dass je fetter die Fische und je höher die Lufttemperatur, eine desto grössere Salzmenge nöthig ist; aber es ist ausser Zweifel, dass die Norweger oft ihre Häringe zu viel salzen, und zwar so viel, dass die Fette bei dem auftretenden Wasserverlust in lästiger Menge ausgepresst werden, und dadurch ein frühzeitiges Ranzigwerden veranlassen.

Was das Ausmachen („Kehlen") betrifft, so geschieht dies bei den Schotten und insbesondere bei den Holländern so vollständig, dass die Lake gleich in die Bauchhöhle hineindringt, während die Norweger gewöhnlich sehr wenig von der Kiemen- und Kehlgegend entfernen.

Die holländischen und schottischen Häringe werden auf dem Rücken liegend gepackt, während die norwegischen Häringe in den Lagen auf der Seite liegen.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem holländischen und norwegischen auf der einen und dem schottischen Verfahren auf der anderen Seite, besteht darin, dass bei den ersteren die Tonnen

gleich mit Lake aufgefüllt werden, während die Schotten ihre Häringe vollständig „trocken Einsalzen"; im letzeren Fall wird die Lake ausschliesslich von dem Wasser, welches von den Häringen selbst abgegeben wird, gebildet.

Die Norweger wenden gewöhnlich eine reine Salzlake an, während die Holländer eine „Blutlake" d. h. eine Salzlake aus den Kiemen etc. mit Wasser und Salz frisch bereitet, anwenden.

Dieser „Blutlake" wird von vielen von den „Practikern" eine grosse Bedeutung zugeschrieben.

Das völlige Trocken-Verfahren der Schotten wurde früher auch in Norwegen angewendet, aber ist, wie die Schiffer sagen, deswegen verlassen, weil man damals mehr Häringe brauchte um eine Tonne zu füllen. (Zwei—drei Lagen, die oberhalb des Tonnenrandes gepackt wurden und erst beim Zusammensinken in die Tonne kamen. Man muss hier errinnern, dass die Tonnen in erster Hand in Fischpackung verkauft werden).

Von den anderen Verschiedenheiten, die hier des Platzes wegen nicht erwähnt werden können, ist noch zu bemerken, dass die Holländer gegenwärtig ihre Häringe gleich am Bord auf der offenen See einsalzen.

Die Schotten und Norweger salzen dagegen am Lande.

Für die letzteren ist dies auch für die grössten Häringsfischereien das einzig natürliche, weil die Häringe an der Küste selbst gefangen werden.

3. Zweck und Methodik der Arbeit.

Die Aufgabe war alle beim Pökeln stattfindenden osmotischen Vorgänge systematisch zu studieren und durch geeignete Methoden die Vorgänge selbst zahlenmässig zu demonstrieren.

Ausserdem galt es zu versuchen ob man durch physiologisch-chemische und mikrobiologische Untersuchungen einen Anhaltspunkt dafür finden könnte, worin die Reifung eigentlich besteht, und wodurch sie bedingt wird.

Wie und wodurch reifen die Häringe, war eigentlich die Frage.

In der Literatur war gar keine Auskunft zu finden und die erste Arbeit war eine Reihe von Härings- und Lakeproben aus dem Handel auf ihre Zusammensetzung und Beschaffenheit zu untersuchen.

Die so gewonnenen Resultate wurden dann für Specialuntersuchungen chemischer und mikrobiologischer Natur, wie auch für Einpökelungs- und andere Versuche im Laboratorium verwendet.

Die Proben wurden von mir persönlich direct von den originalen Tonnen in Fischpackung entnommen.

Die Mehrzahl der Proben (40 Stück) bestand aus norwegischen Fetthäringen, deren Einpökelungszeit 1 Tag bis 5 Jahre betrug. Diese Proben wurden auf den verschiedensten Fischplätzen und von den gewöhnlichen Sortirungen entnommen.

Die Hauptgewicht wurde in die Untersuchung der Lake gelegt, um durch ihre qualitative und quantitative Verschiedenheiten zu den verschiedensten Zeiten einen Maassstab für den Reifungsvorgang zu erhalten; und das um so mehr als ich durch frühere Untersuchungen dargethan hatte, dass während des Pökelns eine Reihe von Körpern in die Lake herausdiffundieren (14).

Bevor die Lake abgezapft wurde, wurde die Tonne hin und her gerollt um eine Mischung zu erzielen. Alle Proben für bacteriologische Untersuchungen wurden in sterilisierten Flaschen aufgefangen.

Zuerst wurden aus den Lakeproben alle grösseren vom Epithel und Fleisch mit und losgerissenen Partikkeln, Rogen u. dergl. durch ein grobes Sieb entfernt, worauf die Probe durch Papier klarfiltriert wurde.

Wo nichts anders angeführt ist, beziehen die Analysen sich auf die klarfiltrierte Lake, und geben also an, wie viel diese zu jeder Zeit gelöst enthält. Die Analysen vom Häringsfleisch beziehen sich auf das Fleisch selbst, nachdem Kopf, Haut, Gräten und Eingeweide entfernt waren.

Alle Analysen sind als Gewichtsprocent oder Gewichts — pro mille berechnet.

Ich mache ausdrücklich hierauf aufmerksam, weil mehrere Autoren mit procent bezeichnen was in 100 Cm.^{3} (für Lake gleich 121 Gram) enthalten ist, und wieder andere die Menge Substanz in Gram, die von 100 Cm.^{3} des Lösungsmittels gelöst wird. Deswegen habe ich hier, trotz der umständlicheren Arbeit, alles in Gewichtsprocenten, das heisst Gram pro 100 Gram ausgerechnet.

Die in dieser Arbeit untersuchten norwegischen Häringsproben (respektive Sediment und Lakeproben) stammen von fetten Sommerhäringen ohne entwickelten Genitalien; die holländischen sind dagegen Vollhäringe, das heisst geschlechtsreife Häringe mit stark entwickelten Rogen und Milch.

Das Wasser in den Fleischproben wurde nach dem in den „Vereinbaarungen" (15) angegebenen Verfahren bestimmt. Das Vortrocknen geschah in einem Vacuumtrockenapparate. Vor dem Wägen wurden die Proben einige Tage an der Luft stehen gelassen, und an diesen lufttrockenen Proben wurden dann die Analysen gemacht. Die Bestimmung des Trockenrückstandes (Wasserbestimmung) wurde in gut ventilierten Trockenschränken bei 105 bis 108 ^{0} vorgenommen.

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach dem Kjeldahl-Verfahren ausgeführt. Als Aufschliessungsmittel wurde Phosphorpentoxydhaltige Schwefelsäure und ein Tropfen Quecksilber (Bei den Basenbestimmungen Platinchlorid) angewandt.

Beim Überdestillieren des Ammoniaks mittelst sulfidhaltiger Natronlauge wurde Zinkstaub zugesetzt um das sonst gewaltige Stossen zu vermeiden. Der Gehalt der Titrierschwefelsäure wurde durch Gewichtsanalysen festgestellt, und ausserdem Controlanalysen mit Harnstoff ausgeführt.

Als Maassstab für die Salzmenge wurde der Chlorgehalt angewendet (Die aequivalente Chlornatriummenge ist in Parenthesen angeführt).

Wegen der reichlichen Menge organischer Stoffe kann der Chlorgehalt nicht direct titriert werden (Trotzdem mehrere Autoren bei Pökelfleisch und Lakeproben so verfahren haben).

Nach mehreren Versuchen zeigte es sich am zweckmässigsten, zuerst die Substanz sorgfältig zu trocknen und bei niedrigen Tem-

peraturen zu verkohlen, wonach die Kohlen mit Wasser verrieben wurden.

Die Chlormenge konnte dann in einem aliquoten Theil durch Titrieren mit $\frac{n}{5}$ Silbernitratlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator bestimmt werden.

Gegen dieses Verfahren kann man einwenden, dass eine Bildung von Cyaniden und dergleichen beim Verkohlen die Resultate unsicher macht. Ich habe mich davon überzeugt, dass keine solche Verbindungen in der Lösung sind.

Da es sich für die Lakeproben durch wiederholte Versuchsreihen zeigte, dass der Chlorgehalt dem specifischen Gewicht bei 15^0 parallel geht, wurde diese viel einfachere Bestimmung als Maass für den Salzgehalt der Laken angewendet.

Die Phosphorsäure wurde in der gewöhnlichen Weise nach dem Molybdänverfahren bestimmt; die Verbrennung der organischen Substanzen geschah vorher mittelst Salpetersäure.

Das Eiweiss wurde 1) durch Coagulation, 2) durch Fällen mit Kupferoxydhydrat nach Ritthausen, 3) mittelst 2 % Essigsäure, 4) gelegentlich durch Fällen mit Gerbsäure bestimmt.

1) Durch Hitze-Coagulaton.

Im Anfange war es unmöglich ordentlich filtrierbare Lösungen zu bekommen. Durch Versuche stellte es sich heraus, dass das Filtrieren schnell verlief, und das Filtrat durch folgendes Verfahren vollständig klar wurde:

50 Gram Lake wurden mit dem doppelten Volumen concentrierter Kochsalzlösung versetzt und unter Zusatz von Essigsäure bis zur schwach saurem Reaktion mehrmals zum heftigen Sieden gebracht. Nach dem letzten Aufkochen wurde die Flüssigkeit sofort mit dem gleichen Volumen kochenden Wassers verdünnt. Das Coagulum setzte sich nun schnell und leicht ab.

Auswaschen durch Decantation mit kochendem Wasser bis zur Chlorfreiheit des Filtrats.

Der Stickstoff des Bodensatzes wurde nach Kjeldahl bestimmt.

2) Nach Ritthausen:

50 Gram Lake wurden mit 150 Cm.^{3} Wasser verdünnt und

mit 30 Cm.^{3} 10 procentiger Kupfersulfatlösung und einer aequivalenten Menge Natronlauge gefällt.

Einige Cm.^{3} Kupferlösung wurden überschüssig zugesetzt um jede alkalische Reaction zu vermeiden; wonach die Flüssigkeit auf 70^0 erhitzt und sofort filtriert wurde.

Der Niederschlag wurde mit kochendem Wasser bis zur Chlorfreiheit des Filtrats ausgewaschen, und die Stickstoffmenge desselben nach Kjeldahl ermittelt. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Xanthinbasen nach Krüger verwendet.

3) Durch 2 procentige Essigsäure:

Zu 50 Gram der Lake wurden 100 Cm.^{3} concentrierte Chlornatriumlösung und danach 150 Cm.^{3} von einer salzgesättigten 4 procentigen Essigsäure zugesetzt.

Der Niederschlag wurde durch Dekantation und auf dem Filter mit salzgesättigter 2 procentiger Essigsäure ausgewaschen, wonach dessen Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt wurde.

4) Durch Gerbsäure:

Die mit Wasser auf das fünffache Volumen verdünnte Lake wurde mit einem grossen Überschuss von einer wässerigen 10 procentigen Gerbsäurelösung versetzt.

In dem Niederschlag, der erst nach 24 Stunden abfiltriert wurde, wurde der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

Von diesen Methoden dürfte in diesem speciellen Falle die Säurefällung in der Kälte diejenige sein, die den correcten Ausdruck für die Menge von genuinem Eiweiss giebt.

Bei der Coagulationsmethode wird ein Theil vom Eiweiss (das vorläufig dem Namen Myoproteid trägt) durch Auswaschen wieder gelöst.

Bei der Fällung mit Kupferhydroxyd bekommt man zu hohe Resultate, weil ein Theil von den schwerlöslichen Doppelverbindungen der Basen unzweifelhaft im Niederschlag zurückgehalten wird.

Was schliesslich die Gerbsäuremethode betrifft, so dürfte sie, wenn man, wie hier der Fall war, einen grossen Überschuss anwendet, recht gut sein, um die Eiweissmenge zu erfahren, trotzdem die Albumosen, die in der Lake nur in geringer Menge vorhanden

sind, auch mitgefällt werden; dagegen nicht Peptone und Monamidosäuren.

Die Bestimmung der Coagulationstemperatur der Eiweisskörper wurde immer in reinen Lösungen mit 5—10 % Kochsalz vorgenommen und niemals in der Lake selbst, was erstens durch die reichliche Menge stickstoffhaltige Extractivkörper nach den Untersuchungen von *Spiro* (16) und zweitens durch den hohen Salzgehalt zu vollständig falschen Resultaten führen wurde — *Pauli* (17).

Da bekanntlich bei kurz dauerndem Erhitzen die Coagulation nicht vollständig und die Coagulationsgrenze unscharf ist, wurde das Erhitzen sehr vorsichtig vorgenommen.

Nach Steigern um höchstens 5 Grad wurde das Wasserbad stundenlang auf dieser Temperatur gehalten um eine vollständige Coagulation zu erzielen, und eine Coagulation wurde nicht als beendet angesehen, ehe ein flockiger leicht abfiltrierbarer Niederschlag entstanden war.

Das „Nichteiweiss" wurde durch Behandlung mit Salpetriger Säure und mit alkalischem Hypobromit, durch Bestimmung der Xanthinbasen, durch Fällung mit Phosphorwolframsäure, durch Ermittelung des präformierten und leicht abspaltbaren Ammoniaks mittelst Destillation mit Magnesia vor und nach Zerkochen mit Säure, näher untersucht.

Abspaltung von Stickstoff mit salpetriger Säure und alkalischem Hypobromit wurde nach den bei *König* (18) angegebenen Daten ausgeführt.

Die Behandlung mit salpetriger Säure geschah, nachdem Eiweiss u. dergl. „nach Ritthausen" entfernt war, während die Behandlung mit Hypobromit ebenso gut direct in der Lake vorgenommen werden konnte. Es stellte sich auf der einen Seite heraus, dass diese Reactionen nicht ganz quantitativ verlaufen, indem zwar die Hauptmenge vom abspaltbaren Stickstoff gleich abgegeben wird, allmählich aber werden noch erhebliche Mengen abgespalten, ohne dass die Reaction nach 24 Stunden beendet ist.

Auf der anderen Seite ist ausserdem diese Methode einer Deutung schwer zugänglich, da man nicht weiss, welche NH_2

Gruppen angegriffen werden. Ausser denen in Amiden und wirkliche Amidosäuren, wovon auch die einzelnen, wie es scheint, sich sehr ungleich verhalten, werden nach *Hammarsten* (22) zum Beispiel auch Basen wie Guanin und Adenin theilweise gespalten.

Die Bestimmungen der Xanthinbasen wurden zuerst durch Ausfällen der schwerlöslichen Kupferoxyduldoppelverbindungen und Bestimmung von deren Stickstoff nach Kjeldahl ausgeführt.

Hier sei erwähnt, dass die von *Krüger* (19) angegebene Reduktion mit Bisulfit und Kupfersulfat erfolglos blieb, während Traubenzucker sich als ein besseres Reduktionsmittel erwies.

Die Reduktion geht indessen, wahrscheinlich wegen des hohen Salzgehaltes, auch hiermit nicht ganz glatt.

Beim Aufschliessen wurde das Kochen 6 Stunden lang fortgesetzt, nachdem die Lösung schon klar war.

Diese Methode, die viel zu hohe Werthe liefert, ist wieder von den meisten aufgegeben.

Ich wandte auch nachträglich die Fällung mit Silbernitrat in ammoniakalische enteiweisste Flüssigkeit und Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in dem durch Auswaschen und Trocknen bei 100° von Ammoniak befreitem Niederschlage an.

Die Phosphorwolframsäurefällungen. Nach Ansäuern mit Salzsäure wurde so lange mit einer gesättigten Phosphorwolframsäure-Lösung versetzt, als ein Niederschlag entstand, wonach ein paar Cm^3 in Überschuss zugefügt wurden. Es wurde öfters umgerührt, und der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltriert. Auswaschen durch Decantation und auf dem Filter mit einer fünfprocentigen mit Phosphorwolframsäure gesättigten Salzsäure. Aufschliessen mit Phosphorpentoxydhaltiger Schwefelsäure unter Zusatz von Platinchloud.

Nach den von den *Hofmeister*schen Schülern jüngst gemachten Erfahrungen, soll man eine genaue Trennung von dem Basenstickstoff (gewöhnlich für Zersetzungsflüssigkeiten aus Eiweiss Diaminostickstoff bezeichnet) und Monaminostickstoff erreichen, hier vorausgesetzt, dass ausser Eiweiss der fertige und leicht abspaltbare Ammoniakstickstoff, welches letztere theilweise mit Phosphorwolframsäure gefällt werden kann, vorher entfernt war.

In den Lakeproben, wo der Gehalt an fertig gebildetem und aus organischen Verbindungen abspaltbaren Amoniakstickstoff nur ein Paar Hundertel Procent betrug, konnte dies ausser Betracht gesetzt werden.

Die Amoniakbestimmugen wurden mittelst der üblichen Destillation mit frisch gebrannter Magnesia vorgenommen. Die Destillation geschah in Vacuum bei 40^0—50^0 um möglichst die Abspaltung von Amoniak aus organischen Verbindungen zu vermeiden.

Um ausser dem praeformierten auch das leicht abspaltbare Amoniak zu ermitteln, wurden die Proben mit dem doppelten Volumen concentrierter Salzsäure 6 Stunden lang auf dem Wasserbade zerlegt. Die Destillation mit überschussiger Magnesia wurde wie gewöhnlich in Vacuum ausgeführt.

Der Differenz zwischen dem nach Säurespaltung und dem direct gefundenen Amoniak giebt das leicht abspaltbare Amoniak an, das heisst das Amoniak aus Säureamiden (mit Ausnahme jedoch von Harnstoff) und Amiden, und zu einem ganz kleinen Theil auch aus Eiweiss.

Die quantitative Untersuchung der Fette auf Säurezahl, Jodzahl nach v. Hübl, Verseifungszahl etc. geschah nach den von *Benedikt-Ulzer* angegebenen Definitionen und Verfahren (20).

Die Fette wurden vermittelst Ausschmelzen mit Wasser gewonnen; dadurch befreit man sich von Lecithinen und anderen Verbindungen, die aetherlöslich sind.

Ausserdem beseitigt man bei dieser Methode auch die niedrigen, wasserlöslichen Fettsäuren.

Die Bestimmung der Keimgehalte wurde durch Plattenkulturen in *Nielsens* viereckigen Flaschen vorgenommen.

Als Nährsubtrat kam ausschliesslich 10 % Pepton-Fleischwassergelatine zur Anwendung. Ursprünglich wurde zwar eine Fischfleischgelatine angewendet, aber da ich damit keine andere Resultate erhielt, wurde die gewöhnliche Nährgelatine bevorzugt.

In den Platten kam immer 1 Cm^3 von der auf $^1/_{100}$ oder $^1/_{1000}$ steril verdünnten Laken zur Aussaat.

Die Bebrütungszeit betrug 4—8 Tage bei 20^0 C.

4. Die Zusammensetzung der gepökelten Häringe.

Aus den in der Literatur veröffentlichte Analysen von frischen und gesalzenen Häringen, sieht man, dass die letzteren durch ihren geringeren Wassergehalt und ihren hohen Gehalt an Stickstoffhaltigen Stoffen, sowie einen nicht unbedeutenden Salzgehalt charakterisiert sind.

Indessen ist nichts darüber zu finden, wie lange die gepökelten Häringe gesalzen waren.

Ich habe deswegen einige Proben von verschiedenem Alter untersucht.

Dies war ausserdem auch darum wünschenswerth, weil bisher ganz wenige Analysen vorliegen.

Die Analysen sind in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt.

Alle Daten darin beziehen sich auf norwegische Fetthäringe.

Tab. 1.

Nummer der Probe*)	Durchschnittliches Gewicht der Häringe	Fleisch von 1000 Gram Häringen
F. S. 1	100 Gram	638 Gram
S. 22	85 „	531 „
S. 21	—	505 „
S. 33	118 „	517 „
S. 31	69 „	485 „
S. 23	160 „	541 „
S. 24	190 „	507 „
S. 34	82 „	451 „

*) Siehe Tabelle 2.

Tab. 2.

Nummer der Probe	Wie lange gesalzen	1000 Gram Häringsfleisch enthält				$\frac{100\ NaCl.}{H_2O + NaCl.}$
		Wasser	Stickstoff	Chlor	(NaCl)	
F. S. 1	0	638	30,9	1,3	(2,2)	0,3
S. 22	3—4 Tagen	506	34,9	34	(56,2)	10,0
S. 21	5 „	462	37,4	53	(86)	15,7
S. 33	5 „	483	35,9	58	(95)	16,4
S. 31	3 Wochen	458	37,6	104	(172)	27,3
S. 23	1 Jahr	460	33,9	93	(153)	25,0
S. 24	$2^1/_2$—3 „ *	523	27,6	108	(179)	25,5
S. 34	5 „ *	555	23,6	98	(161)	22,5

König (21) giebt als mittlere Werthe von 3 Analysen von *Payen, König* und *Forwich,* sowie *Almén* folgende Zahlen an: 462 ‰ Wasser, 30,2 ‰ Stickstoff, 88 ‰ Chlor (= 144 NaCl); danach $\frac{100\ NaCl}{H_2O + NaCl}$ = *23,75.*

In einer Proben von holländischen Häringen, deren Durchschnittsgewicht 125 Gram und deren Fleischgehalt (d. h. essbare Antheile) 414 ‰ (Dazu Rogen 197 ‰) betrug, fand ich:

448 ‰ Wasser, 29 ‰ Stickstoff, 78 ‰ Chlor (= 129 ‰ NaCl) und $\frac{100\ NaCl}{H_2O + NaCl}$ = *22,36.*

Da das Rohmaterial eine variierende Zusammensetzung hat und nicht analysiert ist, können die Zahlen, von dem Chlorgehalte, der ursprünglich verschwindend war, abgesehen, nicht neben einander gestellt werden um zu zeigen, wie die Zusammensetzung des Fleisches während des Pökelns wechselt.

Dass die Aenderungen schnell statthatten ist unzweifelhaft und unter anderem aus dem nach Tabelle 2 rasch zunehmenden Chlorgehalt ersichtlich. Die Geschwindigkeit der Aenderungen geht noch deutlicher aus dem Seite 26 erwähnten Pökelversuche hervor.

*) Theilweis zersetzte Proben.

Um reif zu werden, das heisst eigentlich um das Aussehen und die Eigenschaften zu bekommen, welche für Pökelhäringe charakteristisch sein sollen, darf das Fleisch natürlich nicht unter einem Minimum von Salz enthalten.

Eine solche Grenze ist natürlich sehr schwer, wenn überhaupt, feststellbar.

Eine Probe von Pökelhäringen, deren Fleisch auffallend weich (wenig feste) war, enthielt 93 $^0/_{00}$ Chlor (= 153 $^0/_{00}$ Kochsalz), während das Fleisch einer anderen Probe, das vollständig fest war (durch Einpökeln mittelst Lake im Laboratorium bereitet) 88 $^0/_{00}$ Chlor (= 144 $^0/_{00}$ Kochsalz) enthielt.

Für die Consistenz des gepökelten Häringsfleisches scheint also der Salzgehalt nicht allein maassgebend zu sein.

Etwa 2 Jahre alt fingt das Häringsfleisch, wie schon früher erwähnt, an roth zu werden. Zur selben Zeit werden die Laken auch tiefer gefärbt.

Da die Laken weder Salpetersäure noch Salpetrige Säure oder Blutderivate enthält, dabei aber Peptonbildung und Tryptophanreaktion auftritt (oder bei anderen Laken an Intensität zunimmt) muss die Farbe wahrscheinlich auf eine Zerlegung des Muskeleiweisses zurückgeführt werden.

Quantitative Untersuchungen über die Fette des Häringsfleisches werden in Kapitel 10 besprochen.

5. Die allgemeinen Eigenschaften der Lake.

Wie die Lake von den Häringstonnen abgezapft wird, ist sie eine salzreiche, stark getrübte, mehr oder weniger dunkel gefärbte Flüssigkeit von neutraler Reaktion und mit einem charakteristischen Geruch.

Die Trübung der Lake stammt von einem feinvertheilten Sediment, das sich allmählig absetzt.

In die Lake gehen auch einige von Fleisch und Epithel losgerissene Partikel, sowie eventuel etwas Rogen über.

Beim Filtrieren der Laken durch Papier ist es gleich auffallend,

dass die ganz jungen, nur wenige Tage alten, Proben sich nicht klar filtrieren lassen, sondern ein grau-getrübtes Aussehen behalten.

Die ein wenig älteren Proben filtrieren weit leichter und vollständig klar.

Das specifische Gewicht der Lakeproben betrug für norwegische Laken mit ganz kleinen Schwankungen (± 0,01) während der ganzen Einpökelungszeit ziehmlich constant 1,21. Dieses specifische Gewicht, der einer gesättigten Seesalzlösung entspricht, haben die Laken schon nach 24 Stunden bekommen.

Die holländischen Laken zeigen ein zwar um weniges, aber doch deutlich geringeres specifisches Gewicht: 1,19.

Von den Anorganischen Bestandtheilen der Lake werden Chornatrium und die übrigen in ihre Menge wechselnden Bestandtheile des Seesalzes typisch.

Der Gesammtgehalt der Lake an diesen Substanzen entspricht — wenigstens praktisch — einer gesättigten Lösung, das heisst 150–160 ‰ Chlor (gleich 250—270 ‰ Chlornatrium).

In wie weit die einzelnen Bestandtheile des Salzes bei den osmotischen Wechselwirkungen mit dem Fleisch eine verschiedene Diffusionsfähigkeit besitzen, ist nicht untersucht.

In einer einzelnen 14 Tage alte norwegische Lakeprobe wurde 0,4 ‰ K_2O gefunden, was ungefähr die Menge in einer gesättigten Seesalzlösung entspricht.

Von den anorganischen Substanzen, die in die Lake hinausdiffundiert sind, ist eine erhebliche Phosphorsäuremenge zu erwähnen — warscheinlich in organischen Bindung.

Es wurde gefunden:

In einer	14 Tage alte	norwegische Lake	1,6 ‰	P_2O_5.
—	1 Monat	—„—	1,6	„
—	$2^1/_2$ Jahre	—„—	1,9	„
—	5 Jahre	—„—	2,1	„

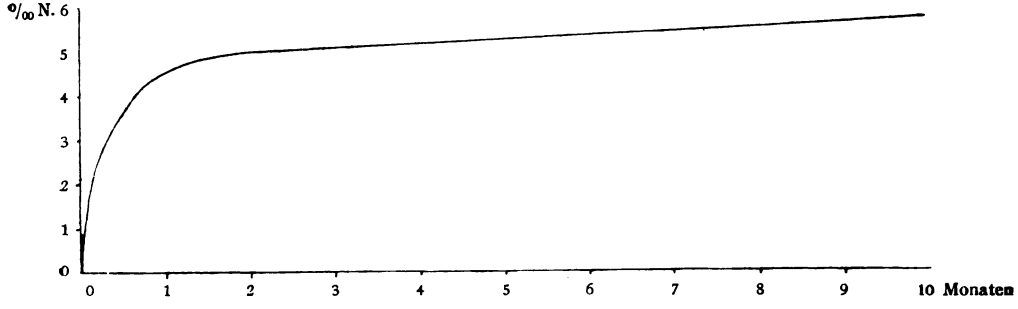
Weder junge noch alte, frische oder verdorbene Lakeproben enthielten Salpetersäure oder Salpetrige Säure.

Als Maass für die organischen Stoffe, die in die Lake hinausdiffundieren und da in Lösung bleiben, liegt es nahe die Gesammtstickstoffmenge anzuwenden.

Die Grösse derselben zu verschiedenen Zeiten nach dem Einpökeln geht aus unterstehender graphischer Tabelle hervor, die den Verlauf der Extraction, wie sich es durch Analysen von mehr als 25 verschiedenen Tonnen norwegischer Fetthäringe in Fischpackung herausgestellt hat, zeigt.

Tabelle 3:

Der Stickstoffgehalt zu verschiedenen Zeiten nach dem Einpökeln.



Man sieht, dass nicht ganz kleine Mengen von organischer Substanz aus den Häringen herausdiffundieren.

Der Hauptumsatz geschieht im Anfange. Schon nach 24 Stunden hat die Lake einen Stickstoffwerth von 1 ‰ bekommen.

Die tägliche Stickstoffvermehrung in der Lake nimmt allmählich ab, bis sie nach ein Paar Monaten praktisch abgeschlossen ist.

Durch lange Zeitraumen macht sie sich aber noch fortwährend geltend.

Zum Beispiel enthielt:

$2^1/_2$ Jahre alte norwegische Lake 9 ‰ N.

5 „ — 12 „

Die Grösse des Stickstoffgehaltes ist ausser von der Zeit auch von einer Reihe von anderen Factoren abhängig.

Unter anderem spielt die Temperatur eine grosse Rolle.

Je niedriger die Temperatur, je weniger wird auch pro Zeiteinheit extrahiert, ohne dass ich dies zahlenmässig demonstrieren kann.

Die Geschwindigkeit, womit die Osmose statthat, geht sehr deutlich aus dem nachfolgenden Einsalzungsversuche von Häringen mit concentrierter Salzlake*) hervor (Tabelle 4).

Tabelle 4:

Pökelversuch mit concentrierter Salzlösung:

Einpökelungszeit	Die Lake eigenschaften:		
	Spec. Gewicht	‰ Cl.	‰ N.
0	1,200	158	
4 Stunden	1,158	ca. 127	
24 „	1,129	100,5	1,37
2 Tage	1,122	96,7	1,74
3 „	1,120	93,5	2,17
4 „	1,120	93,5	2,38
6 „	1,120	91,4	2,77
8 „	1,121	91,0	3,01
13 „	1,121	90,9	3,58

Dieser und mehrere ähnliche Versuche bestätigen die in den Häringstonnen in Fischpackung für die grosse Geschwindigkeit der osmotischen Vorgänge gefundenen Daten.

Was die Farbe der Laken betrifft, so steigt sie von hellgelb bei jungen bis dunkel portweinroth bei alten Proben.

Da die Farbe möglicherweise von Blutderivaten herrühren konnte, wurde das spectroskopische Verhalten der Laken untersucht.

Eine überaus dunkel gefärbte Probe — 5 Jahre alt — zeigte in einer 5,5 cm. dicker Schickt eine Absorption, die bei E anfing und mit steigender Intensitet sich durch den am meisten brechbaren Theil des Spectrums fortsetzte.

*) In den Häringstonnen kann die Salzwanderung im Gegensatz zu diesem Versuche nur aus den Salzgehalt des *Fleisches* ersehen werden; die Lake erhält nähmlich dort immer denselben Salzgehalt, indem das verbrauchte (in dem Häringsfleisch hineindiffundierte) Salz sofort von dem ungelösten ersetzt wird.

Distincte Absorptionslinien konnten nicht nachgewiesen werden; eine Verkurzung vom rothen Theil des Spectrums war auch nicht zu beobachten.

Demnach ist keins von den primären Derivaten des Blutfarbstoffes vorhanden.

Jüngere und verhältnismässig weniger stark gefärbte Lakeproben, von einem Alter bis herunter auf 2 Monate, zeigten dasselbe Spectrum, nur ist die Absorption verhältnismässig weniger intensiv.

Eine nähere Untersuchung diesen Farbstoffs wurde nicht vorgenommen.

An dieser Stelle mochte ich erwähnen, dass beim Eindampfen von mit Amoniumsulfat gesättigter, klarfiltrierter Lake sich eine reichliche Menge von einem schwarzen Farbstoff bildet. Dieser Farbstoff ist leicht löslich in Alkali (mit brauner Farbe) und fällbar durch Essigsäure.

In reichlichem Wasser löst er sich mit der goldgelben Lakefarbe.

Der Körper giebt eine schwache Xanthoproteinreaktion, aber mit der Kalischmelze weder Indol noch Scatol oder Fettsäuren, wie es bei den gewöhnlichen Eiweiss-Melanine der Fall ist.

Von den nichtstickstoffhaltigen, organischen Bestandtheilen, die leider bisher nicht untersucht werden konnte, ist die Anwesenheit von Milchsäure und Kohlehydraten (die letzteren durch eine sehr starke Furfurolreaktion nach Molisch nachgewiesen) zu erwähnen.

6. Die Stickstoffvertheilung in der Lake.

Die erste Aufgabe war natürlich das Verhältniss zwischen Gesammt — und Eiweissstickstoff, oder, besser ausgedrückt, das Verhältniss von Eiweiss zu „Nichteiweiss" festzustellen.

Zu dem zwecke wurden in einigen für Laken verschiedenen Alters typischen Proben der Gesammtstickstoff und der Eiweissstickstoff bestimmt. Die angewandten Methoden und die damit gemachten Erfahrungen sind auf Seite 15—17 näher besprochen.

Die gewonnenen Daten sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5:

Alter und Art der Probe	Gesammt Stickstoff	Eiweissstickstoff durch Coagulation	Eiweissstickstoff durch Fälling mit Essigsäure	Eiweissstickstoff nach Ritthausen
Lake von norw. Fetthäringen 1 Monat	3,4 ‰	0,6 ‰	0,7 ‰	0,9 ‰
Lake von norw. Fetthäringen 1 —	3,7 „		0,9 „	1,2 „
Lake von norw. Fetthäringen 1 Jahr	5,3 „			1,8 „
Lake von norw. Fetthäringen 5 Jahre	12,0 „	0,5 „	0,9 „	1,6 „
Holländische Lake	4,6 „	1,0 „		

Selbst wenn man die höchsten Werthe in Rechnung zieht (die sicher zu gross sind), so zeigt es sich, das der Eiweissstickstoff nicht mehr als ein Drittel ausmacht, während die Hauptmenge — zwei Drittel bis drei Viertel von der gesammten Stickstoffmenge als „Nichteiweiss" vorhanden ist.

Die Eiweisskörper werden in dem nächsten Kapitel näher besprochen.

Was den „Nichteiweiss-Stickstoff" betrifft, so ist es in der Nahrungsmittelanalyse wie auch bei den Agriculturchemikern Praxis diesen „Amidstickstoff" zu bezeichnen.

Unter dieser Sammelnamen fasst man eine bunte Mischung von stickstoffhaltigen Extractivkörpern (Xanthin oder Purinbasen, sowie Fleischbasen) Amine, Amide, Mono und Diamidosäuren, Amidosäureamiden ein, ohne irgend eine nähere Klassification.

Von einer directen Bestimmung der totalen Menge oder einzelner dieser Körper ist in der gewöhnlichen Nahrungsmittelanalyse gar nicht die Rede, einmal wohl, weil ihre Menge hier gewöhnlich sehr gering ist, und zweitens weil ihnen für den Nährwerth nur eine geringe Bedeutung zugemessen wird.

In der Häringslake, wo sie in so reichlicher Menge vorhanden sind, müssen sie dagegen ein weitaus grösseres Interesse beanspruchen.

Und es stellte sich deswegen als sehr wünschenswerth heraus, den sogenannten „Amidstickstoff" der Nahrungsmittelchemiker in seine einzelnen Faktoren zu zerlegen.

Man bewegt sich indessen hier auf einem sowohl wenig bear-

beitetem wie auch unsicherem Gebiete, und diese Zerlegung ist mir bisher weder quantitativ noch qualitativ in dem erwünschten Grade gelungen, obwohl ich mehrere Anhaltspunkte gefunden habe.

Wie von den Agriculturchemikern angegeben wird, sollte man in der Behandlung mit salpetriger Säure und alkalischem Hypobromit generelle Reaktionen für Amidosäuren und Amide haben; aber die Angaben der verschiedenen Autoren stehen mit einander in vollem Widerspruch, und ich werde gar nicht versuchen zu erklären, welche NH_2-Gruppen durch diese Behandlung als N abgespalten werden.

Unter Hinweis auf die Methoden Seite 19 werde ich hier nur die gefundenen Zahlen kurz zusammenstellen (Tabelle 6).

Tabelle 6:

Alter und Art der Probe		Gesammt Stickstoff	Stickstoff abspaltbar durch		
			HNO_2	NaBrO	als Xanthin
Norwegischen Laken	1 Monat	3,7 ‰	0,7 ‰	0,7 ‰	0,6 ‰
	1 Jahr	5,3 „	1,2 „		
	2½ „	8,8 „	3,7 „		
	5 „	12,0 „	5,7 „	1,6 ‰	1,3 ‰

Aus diesen Daten könnte man schliessen, dass Amide und Amidosäuren in ziehmlich reichlichen Mengen vertreten sein mussen, und dies um so mehr, als ich durch Destillationen mit Magnesia mich davon überzeugt habe, dass die Lake arm an Amoniakstickstoff ist; eine Lake mit 3,7 ‰ Gesammt-Stickstoff enthielt so z. B. 0,1 ‰ und eine andere mit 4,6 ‰ Gesammt-Stickstoff 0,16 ‰ praeformierten Amoniakstickstoff.

Davon, dass wirklich Amidosäuren in der Lake reichlich vorhanden sind, kann man sich auch durch qualitativen Nachweiss derselben überzeugen. Kocht man die enteiweisste Lake mit Kupferkarbonat, so erhält man eine tiefblau gefärbte Flüssigkeit, deren Farbe sich beim Kochen und Eindampfen nicht verändert.

Was die Menge der Amidosäuren betrifft, so geht aus der Tabelle

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

hervor, dass sie nicht allein absolut, sondern auch im Verhältniss zum Gesammtstickstoff mit dem Alter der Laken zunehmen (siehe weiter unten, dass sie im frischen Häringsfleisch nicht vorhanden sind).

Trotzdem die in der Tabelle für Xanthinbasen aufgeführten Werthe zu hoch sind (weil mittelst der Kupferoxyduldoppelsalze nach Krüger bestimmt) und trotzdem ein Theil von dem durch Natriumhypobromit abgespaltenen Stickstoff sicherlich auch mittelst salpetriger Säure erhalten wird und umgekehrt, so zeigt es sich, dass die Summe dieser drei Gruppen sammt dem Eiweissstickstoff doch nicht den Werth des Gesammtstickstoffes ausmacht.

Um einen besseren Einblick in die Stickstoffvertheilung zu bekommen, habe ich in einer typischen Probe von norwegischer Häringslake Gesammtstickstoff, freies und leicht abspaltbares Amoniak, Basenstickstoff, Monaminostickstoff und getrennt davon die Xanthinbasen bestimmt (näheres siehe die Methoden Seite 18—23).

Die dadurch gewonnen Anhaltspunkte gehen aus der folgenden Tabelle 7 hervor:

Tabelle 7:

Eine norwegische Häringslake enthielt:		
Direct	4,6	‰ N.
Nach Coagulation	3,6	„
Direct durch Tannin fällbar	1,0	„
Durch Tannin nach Coagulation fällbar	0,2	„
Direct durch Magnesia abdestillierbar	0,16	„
Die coagulierte Lake nach Zerkochen mit Salzsäure, abspaltbar durch Magnesia	0,27	„
Nach Coagulation mit Phosphorwolframsäure fällbares Stickstoff	1,34	„
Xanthinkörper	0,17	„
oder anders ausgedrückt:		
Gesammt Stickstoff	4,6	„
Coagulables Eiweiss	1,00	„
Nicht coagulables Eiweiss (Myoproteiden, Albumosen und ? Basen).	0,2	„

Praeformiertes Amoniak	0,16 ‰ N.
Leicht abspaltbares „	0,11 „
Basischer Stickstoff	1,34 „
Monaminostickstoff	2,26 „
Xanthinbasen	0,17 „

Diese Daten bestätigen die früher erwähnten Resultate, dass nur der kleinste Theil des Stickstoffes als Eiweiss vorhanden ist, während die grösseren Antheile derselben ausser auf Basenstickstoff (oder wie er auch bezeichnet wird „Diaminostickstoff" — darunter werden auch die Xanthinbasen theilweise mitbestimmt) auf Monamino stickstoff fallen. Daneben ist nur wenig praeformiertes und leicht abspaltbares Amoniak vorhanden.

Die Xanthinbasen zeigen bei der hier angewandten genauen Bestimmungsweise kleinere Werthe, aber sind trotzdem in reichlichen Mengen vorhanden.

Ein Vergleich der Menge des Basenstickstoffes („Diaminostickstoff") mit der in ähnlichen Lakeproben durch salpetrige Säure abspaltbaren Stickstoffmengen lässt vermuthen, dass eine Reihe von Fleischbasen vorhanden sind.

Von diesen habe ich bisher nur Kreatinin qualitativ nachgewiesen.

Um einen jedenfalls ungefähren Anhaltspunkt für die Frage zu erhalten, ob die Stickstoffverbindungen der Lake im Häringsfleisch praeformiert waren, oder ob sie in der Lake gebildet oder umgewandelt werden, wurde aus dem frischen Häringsfleische durch Auskochen auf dem Wasserbade ein kochsalzgesättigtes Extract dargestellt. Dieses Extract, das natürlich kein coagulables Eiweiss enthält, wurde in derselben Weise wie die Lake untersucht.

Die gefundenen Werthe sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8:

Extract aus frischen Häringen enthielt:	
Gesammtstickstoff	= 3,15 ‰ N.
Durch Tannin fällbare Verb.	= 1,40 „
Direct durch Magnesia abdest. Verb.	= 0,35 „

Nach Zerkochen mit Salzsäure durch Magnesia abdest.
Verbindungen . . . . . = 0,40 ‰ N.
Phosphorwolframsäure direct fällt . . . . . = 2,11 „
Nach Zerkochen mit Salzsäure und Dest. mit Magnesia
fällt Phosphorwolframsäure . . . . . = 0,88 „
Xanthinbasen . . . . . = 0,00 „
oder anders ausgedrückt:
Gesammtstickstoff . . . . . = 3,15 „
Nicht coagulables Eiweiss . . . . . = 0,40 „
(Myoproteide + Basenantheile).
Praeformiertes Amoniak . . . . . = 0,35 „
Leicht abspaltbares Amoniak . . . . . = 0,05 „
Basenstickstoff . . . . . = 0,88 „
Monaminostickstoff (Maximum!) . . . . . = 1,04 „
Xanthinbasen . . . . . = 0,00 „

Vergleicht man diese zahlen mit den für Lake gefundenen, so ist es gleich auffallend, dass die frischen Häringe gar keine oder jedenfalls minimale Mengen von Xanthinbasen enthalten.

Die frischen Häringe scheinen reicher an direct abspaltbarem Amoniak zu sein, während der Gehalt an demselben durch Kochen mit Salzsäure trotz der reichlicheren Menge von Myoproteiden verhältnissmässig viel weniger steigt als in der Lake. Weiter ist in den Laken Monaminostickstoff in reichlicheren Mengen vorhanden, was für den Basenstickstoff („Diaminostickstoff") nicht als sicher erscheint.

Durch qualitative Versuche habe ich nachgewiesen, dass keine Amidosäuren in den frischen Häringen vorhanden sind; sie werden bei der Pökelung gebildet.

Dass die frischen Häringe mehr Amoniak, d. heisst mehr praeformiertes Amoniakstickstoff, enthalten ist bemerkenswerth.

Eine Zufälligkeit ist es kaum, da ich Häringe, deren Fangzeit um einen Monat differierte, untersucht habe. Eine zweite Probe enthielt nach Zerkochen mit Salzsäure 0,59 durch Magnesia austreibbaren Stickstoff (Gesammtstickstoff = 5,04).

Dass auf der anderen Seite der Gehalt der Häringslaken an

praeformierten Amoniakstickstoff gering ist (ca. 0,1 $^0/_{00}$ N.), davon habe ich mich auch öfters überzeugt.

Auf welcher Weise nun dieser praeformierte Amoniakstickstoff verschwindet, ist nicht einfach zu beantworten.

Man könnte daran denken, dass es im Sediment als Ammoniummagnesiumphosphat niedergeschlagen wurde (sowohl Magnesiumchlorid wie Phosphorsäure ist ja in der Lake immer reichlich vorhanden.

Durch Destillation des Abfiltrierten und mit Salzlösung ausgewaschenen Sedimentes mit Magnesia habe ich gefunden, dass es im feuchten Zustande 0,5 $^0/_{00}$ Stickstoff als Amoniak abgab, was diese Möglichkeit nicht ausschliesst.

Die aus den frischen Häringen in der Hitze mit gesättigter Salzlösung bereiteten Extracten enthalten bedeutend grössere Myoproteidmengen als die Laken.

Möglicherweise werden die gelösten Myoproteide durch die in den Laken wirksamen Enzyme leichter in Monaminostickstoff—Verbindungen umgewandelt als die coagulablen Eiweisskörper, was natürlich nur eine Vermuthung ist.

Was die Menge der Xanthinbasen betrifft, so ist diese oft grösser als in der am genauesten untersuchten Lakeprobe. Untersuchung von anderen Proben von frischen Häringen hat mich davon überzeugt, dass das frische Häringsfleisch nur Spuren von Xanthinbasen enthält.

Mittelst Salpetriger Säure abspaltbarer Stickstoff ist in reichlicher Menge im frischen Häringsfleisch vorhanden.

Nach einem Versuche enthält das Häringsfleisch wenigstens 0,8 $^0/_{00}$ davon, eine Menge die den Gehalt der Häringslake daran erklären könnte. Aber es muss hier errinnert werden, dass die frischen Häringe keine Amidosäuren enthalten, während solche in der Lake vorhanden sind, so dass trotz der quantitativen Gleichheit doch ein qualitativer Unterschied besteht.

Ich habe bisher nicht Gelegenheit gehabt in einer grösseren Reihe von typischen Lakeproben verschiedenen Alters den Gesammtstickstoffgehalt und die Antheile desselben, welche auf Eiweiss,

Amoniak, Monamid, Basen und Xanthingruppen fallen zu bestimmen, aber ich hoffe nächstens Gelegenheit zu bekommen ein dazu schon vor längerer Zeit gewonnenes Material zu bearbeiten.

Die schon gewonnenen Daten geben immerhin Anhaltspunkte für das Wesen der Reifung, wenn auch die einzelnen Factoren und deren Bedeutung nicht mit Sicherheit darauss hervorgehen.

Die ersten hydrolytischen Spaltungsprodukte des genuinen Eiweisses, Albumosen und Peptone, sind in jungen, vollständig frischen Laken nur in geringen Mengen, aber nicht constant vorhanden.

Nach etwa einem Jahre treten sie in reichlichere Mengen auf zur selben Zeit, wo auch die Tryptophanreaktion an Intensität zunimmt.

Bezüglich der Tryptophanreaktion muss ich als eine Eigenthümlichkeit erwähnen, dass diese, die mit Chlorwasser prachtvoll roth erscheint, durch Zusatz von Bromwasser vollständig zerstört wird.

Mit Brom allein erhält man einen weissen Niederschlag, aber keine Spur von einer Färbung.

7. Die Eiweisskörper der Lake:

Wie aus dem vorigen Kapitel ersichtlich ist, fällt von der recht grossen Stickstoffmenge der Lake nur ein geringer Theil (für junge Lakeproben etwa ein Viertel) auf genuines Eiweiss.

Ausser den gewöhnlichen durch Hitze coagulablen Eiweisskörpern enthält die Lake auch mehrere nicht coagulable, sondern durch Essigsäure fällbare Eiweisskörper, die getrennt zu Untersuchung kommen.

A. Die coagulablen Eiweisskörper.

Nachdem durch Dialyse oder durch Fällungen mit Amoniumsulphat die anderen Lakebestandheile entfernt waren, wurden die Eiweisslösungen (mit 5—10 % Chlornatriumzusatz) auf ihre Coagulationstemperaturen untersucht.

Die einzelnen Körper fallen zwischen den folgenden Temperaturintervallen:

1) Von 47 bis 50° C.
2) „ 55 - 65° „
3) „ 75 - 78° „

Durch fractionierte Fällung mit Amoniumsulphat bekommt man unter Berücksichtigung der Coagulationstemperatur dagegen 4 Fractionen von coagulablem Eiweiss, nähmlich:

1) Von 50—65 % Amoniumsulphatsättigung ein bei 47—50° coagulables Eiweiss.
2) —„— ein bei 75—80° —„—
3) Von 65—100 % Amoniumsulphatsättigung ein bei 47—50° coagulables Eiweiss.
4) —„— ein bei 55—65° —„—

Von diesen Körpern ist No. 2 als ein wirkliches Globulin zu bezeichnen, indem es schon bei Halbsättigung mit Amoniumsulphat fällbar ist und von Kohlensäure in salzfreier Flüssigkeit gefällt wird, um durch Salzzusatz wieder gelöst zu werden.

Ein deutlicher Unterschied zwischen holländischen und norwegischen Lakeproben ist in dieser Richtung nicht vorhanden. Doch muss erwähnt werden, dass die letzteren viel globulinärmer sind.

Was das sonstige Verhalten dieser Eiweisskörper betrifft, so ist es sehr auffallend, dass in den wässerigen Lösungen der durch Salze ausgesalzenen Eiweisskörper sich nach kurzer Zeit eine reichliche Eiweissfällung bildet.

Zehn Minuten bis eine Stunde nach dem Auflösen hat sich in der goldgelben Flüssigkeit ein Theil des Eiweisses als grobflockiger Niederschlag ausgeschieden.

Wie diese Erscheinung erklärt werden soll, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Man könnte sich denken, dass die Lake Fermente oder Profermente enthält, die in der wässerigen Flüssigkeit sich erst zur Geltung bringen können.

B. Die nicht coagulablen Eiweisskörper der Lake sind sämmtliche neu, und deren Klassification ziehmlich schwer.

v. Fürth hat seiner Zeit bei Untersuchungen über das Muskelplasma (23) gefunden, dass mehrere Fische ein nichtcoagulables Eiweiss enthalten, das er vorläufig als Myoproteid bezeichnet hat.

Das Myoproteid von *v. Fürth* war fällbar durch Kochsalz und kommt bei der salzgesättigten Lake nicht in Betracht (Im Lakesediment — Kap. 8 — habe ich das v. Fürthsche Myoproteid, wie es zu erwarten war, nachgewiesen).

Wird die neutrale Lake aufgekocht, und das Coagulum abfiltriert, so kann man sich leicht davon überzeugen, das die Lake noch durch schwache Essigsäure fällbare Eiweisskörper enthält, und beim Auswaschen des Coagulums mit kochendem Wasser sieht man zu seinem Erstaunen, dass sich ein Theil davon im Waschwasser löst, ohne durch wiederholte Coagulationsversuche wieder ausgefällt zu werden; die Fällung kan nun (in salzfreier Flüssigkeit) nur durch Essigsäure wieder zu Stande kommen.

Deswegen kann die Coagulationsprobe auch nicht um die totale Eiweissmenge in der Lake zu bestimmen angewendet werden (siehe Seite 16).

Versucht man durch fractionierte Salzfällung und Dialyse diese Körper von ihren Verunreinigungen zu befreien um die Eigenschaften festzustellen, so zeigt sich folgendes:

Durch schwaches Ansäuern der dialysierten Lake, tritt sofort ein Niederschlag auf, dessen Grösse durch Zusatz von mehr Säure nicht vermehrt wird. Nach Abfiltrieren von dieser ersten Fällung und Zusatz von concentrierten Kochsalzlösung, tritt von ca. 50 % Sättigung an eine neue Fällung auf, die mit steigender Sättigung zunimmt

Als gemeinsame Eigenschaft für diese beiden Körper gilt, dass sie die gewöhnlichen Eiweissreaktionen geben, und dass sie beim Verdauen mit Pepsin-Salzsäure keinen Rest geben. Die Fällungen mit Essigsäure sind leicht in sehr verdünntem Amoniak löslich. Nach Zusatz von überschüssigem Amoniak, können die Körper nicht mehr durch Essigsäure ausgefällt werden.

In der salzarmen Lösung muss man bei der Fällung mit Essigsäure sehr vorsichtig sein; der Gehalt darf nicht 0,2 % überschreiten, indem mehr Essigsäure zum Beispiel 2 % den Niederschlag löst, ohne dass nun durch Neutralisation das Myoproteid wieder zur Fällung gebracht werden kann. Durch sehr genaue Zusatz von Essigsäure bekommt man einen grobflockigen, leicht abfiltrierbaren Niederschlag.

Nach dem Verhalten gegen Säurefällung sollte man hier zwei verschiedene Körper unterscheiden. Bei fractionierter Fällung mit Amoniumsulphat, scheint es indessen als man noch mehrere unterscheiden muss.

Fällt man die Lake direct mit Amoniumsulphat bis 50—65 % Sättigung und löst den Niederschlag in Wasser; so bekommt man eine Lösung, die erstens ein nicht coagulables durch Essigsäure in salzarmer Flüssigkeit fällbares Eiweiss enthält, und zweitens daneben auch ein nicht coagulables Eiweiss, das erst von ca. 50 % Kochsalzsättigung durch Essigsäure fällbar ist.

Sättigt man die Lake mit Amoniumsulphat, so erhält man eine neue Fällung, worin man wieder einen durch Säure in kochsalzarmer und einen erst in kochsalzreicher Lösung fällbaren Körper unter scheiden kann.

Nach der Ganzsättigung mit Amoniumsulphat war ein Theil von der Fällung nicht mehr wasserlöslich.

Hat man hier auch einen ähnlichen Körper, was nicht endgültig festgestellt werden konnte, so würde man in der Lake nicht weniger als 5 verschiedene nicht coagulablen Eiweisskörper unterscheiden können.

Wenn man bedenkt, dass die Lake nicht allein ein Muskelextract ist, sondern ein solcher aus dem ganzen Individuum, so ist diese Zahl nicht unmöglich; jedoch ist es nicht ausgeschlossen, dass die Frage bei Untersuchungen an frischem Material anders beantwortet werden muss. So konnte man daran denken, dass diejenigen zwei Körper, die erst in salzreicher Flüssigkeit mit Essigsäure fällbar sind, den ersten Albumosen nahe stehen.

Was den Namen betrifft, so ist es wohl vorläufig, bis ich die chemischen Untersuchungen über den Unterschied dieser Körper abgeschlossen habe, richtig den Namen Myoproteid, wie ihn *v. Fürth* eingeführt hat, beizubehalten und die verschiedenen als Myoproteid A. Myoproteid Bα und Myoproteid Bβ. Myoproteid Cα und Myoproteid Cβ zu bezeichnen. Hierzu kommt denn wahrscheinlich ein Myoproteid Aβ und ein Myoproteid D.

Myoproteid A ist fällbar durch Chlornatrium, die anderen sämmtlich chlornatriumlöslich.

Die Myoproteide B fallen unter 65 % Amoniumsulphatsättigung, während die beiden Myoproteide C erst oberhalb dieser Grenze fallen.

Der Unterschied zwischen α und β-Körper ist, dass die ersteren auch in salzarmer Lösung durch Essigsäure fallen, während die β-Körper erst oberhalb 50 % Kochsalzsättigung durch Essigsäure fällbar sind.

Das fragliche Myoproteid D würde dadurch charakterisiert, dass es von Amoniumsulphat in Substanz in eine wasserunlösliche Form umgewandelt wird.

Was den Unterschied zwischen α und β Körpern betrifft, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass die ersteren nur eine unvollständige Fällung der letzteren sind. Mit demselben Recht könnte man überhaupt auch gegen das Fractionieren mit Amoniumsulphat Einwände erheben. Und ich mache ausdrücklich darauf aufmerksam, dass die Eintheilung rein empirisch ist, so wie sie direct aus den Versuchen hervorgeht.

Bezüglich dieser Körper muss ich schliesslich noch erwähnen, dass zwischen Lake und im Laboratorium aus gepökelten Häringen, Rogen etc. dargestellten Extracte, kein Unterschied zu bestehen scheint.

Weder holländische noch norwegische Laken enthielten gelöste Nucleoproteide oder Histon.

In jungen Lakeproben ist nur genuines Eiweiss vorhanden, während die nächsten hydrolytischen Spaltungsprodukte desselben fehlen.

Diese treten in den norwegischen Laken in beträchtlichen Mengen erst nach etwa einem Jahre auf, gleichzeitig mit einer in Intensität continuierlich steigenden Tryptophanreaktion. Diese Erscheinung tritt in holländischen Laken früher auf.

Sehr auffallend ist es, dass eine 5 Jahre alte Lakeprobe noch genuines Eiweiss und sogar in annähernd derselben Menge wie die jungen Proben enthält.

Was die vorhandenen Albumosen betrifft, so sind diese, wie eine vollständige Untersuchung von einer holländischen Probe zeigt, in allen Stufen vorhanden. Die Peptonmenge ist sehr gering, wenn solche überhaupt in Marktproben vorhanden waren.

8. Das Lakesediment:

Das Lakesediment enthält alle in concentrierter Salzlösung unlöslichen, während des Pökelns ausgeschiedenen Bestandtheile.

Hauptsächlich besteht es aus einem flockigem, amorphem Bodensatz in dem eine geringe Menge sehr kleiner, stark seidenglänzender Nadeln zu finden ist.

Das Sediment erhöht den Stickstoffgehalt der Laken um 0,2—0,3 ‰ für junge und um ca. 1 ‰ für ältere Lakeproben.

Nachdem das abfiltrierte Sediment durch längere Zeit sorgfältig mit concentrierter Kochsalzlösung ausgewaschen war, wurden die gefällten, aber nicht denaturierten Eiweisskörper mit Wasser ausgezogen. Diese zerfallen, wie auch bei der Lake der Fall war, in zwei —:

1) Die coagulablen Eiweisskörper des Lakesediments.

Dieser bezüglich besteht ein Unterschied zwischen norwegischen und holländischen Proben, während nähmlich das norwegische Lakesediment ganz kleine Mengen von einem Globulinähnlichen Körper enthält, und zwar so wenig dass die Coagulationstemperatur nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, enthält das Sediment aus den holländischen Laken eine verhältnissmässig grössere Menge wasserlösliches Eiweiss, welches die gewöhnlichen Reaktionen giebt, bei 68—70° coaguliert, durch Halbsättigung mit Amoniumsulphat fällbar ist, ausserdem auch fällbar durch Kohlensäure in salzfreier Lösung um wieder durch Zusats von einem Spur Salz gelöst zu werden. Mit anderen Worten ein echtes Globulin.

2) Das nicht coagulable Eiweiss des Lakesediments besteht sowohl in holländischen wie in norwegischen Proben aus Myoproteid in relativ recht erhebliche Mengen.

Im Gegensatz zu dem in den Laken enthaltenen Myoproteiden, scheint mir das Myoproteid des Sediments mit dem zuerst von *v. Fürth* (23) im Muskelplasma der Fische nachgewiesenen Substanz identisch zu sein; aber ich halte es nicht für unmöglich, dass das durch Kochsalzsättigung fällbare Myoproteid des Sediments sich in seinem Verhalten gegen Amoniumsulphat als aus zwei Körpern bestehend erweisen könnte, — mit einem so denaturierten Materia[l]

wie Härings-Lake und -Sediment kann man natürlich hierüber keine einwandsfreie Beobachtungen machen.

Man wird fragen, wie das in kochsalzgesättigter Lösung unlösliche Myoproteid überhaupt aus den Häringen herausgetreten sein kann. Legt man ein Stück Häringsfleisch in Kochsalzlösung, so kann man sehen, wie Flocken von der Oberfläche rein mechanisch ausgepresst und sofort gefällt werden.

Von dem wasserlöslichen Inhalt des Sediments sind noch primäre Albumosen zu erwähnen.

Durch Behandlen mit sehr dünnem Amoniak quillt das Sediment auf und wird fast vollständig unfiltrierbar. Da man also durch Amoniak keine Extracte bekommen konnte, wurde das Sediment mit Essigsäure angesauert und filtriert.

A. Holländisches Lakesediment.

Das Filtrat giebt eine kräftige Biuretreaktion; beim Kochen mit Millons Reagens keine Fällung, sondern eine rothgefärbte Flüssigkeit.

Bei Übersättigung mit Amoniak fällt eine reichliche Menge von Calciumphosphaten, dagegen keine organische Substanz. Das durch Abfiltrieren der Phosphate gewonnene amoniakalische Filtrat giebt bei Zusatz von Chlorcalcium einen reichlichen Phosphatniederschlag.

Ein zweiter Theil giebt eine kräftige Biuretreaction, aber mit Jodkaliumquecksilber nur einen geringen in der Hitze löslichen Niederschlag, dagegen weder Fällung mit Pikrinsäure, Ferrocyankalium, noch Phosphorwolframsäure.

Nachdem die Albumosen mittelst Amoniumsulphat entfernt sind, enthält die Flüssigkeit noch ein alkohollösliches Pepton (B. Pepton).

Dies Verhalten, dass das Sediment Substanzen enthält, die mit schwachem Amoniak und zwar in wenigen Minuten B. Pepton und Phosphorsäure abgeben, ist sehr auffallend, und konnte auf irgend welche Nucleoproteide hindeuten und das um so mehr als

B. Das Sediment aus norwegischen Laken kein ähnliches Verhalten zeigte.

Dies ist wohl dadurch zu erklären, dass die norwegischen Häringe keine reifen Geschlechtsorgane (und deswegen auch keine der von *Miescher, Kossel* u. a. in den Hoden nachgewiesenen Protamine und Nucleoproteide) enthalten.

Beim Verdauen mit Pepsin-Salzsäure giebt das holländische Lakesediment im Gegensatz zu dem norwegischen zwar einen Rest, aber da dieser weder Phosphor noch Xanthinbasen enthält, habe ich dieser Vermuthung nicht näher nachgehen können.

Durch Behandeln mit Alkohol und Aether, werden ausser Albumosen, Fettsäuren, schwer verseifbare Neutralfette und weiter durch Salkowski's und andere Reactionen und sonstiges Verhalten Cholesterinähnliche Körper nachgewiesen, ohne dass es bisher gelungen ist diese in genügend grosse Mengen rein darzustellen.

Unter anderen noch nicht differentierten Körpern ist auch einer oder mehrere phosphorhaltig, dagegen frei von Xanthinbasen.

Die kleinen Krystalnadeln des Sediments, die man schon makroskopisch erkennt, und die in norwegischen Lakeproben besonders reichlich vorhanden sind, sind leicht aetherlöslich und optisch inaktiv insofern als sie unter dem Doppelprisma keine Farbenringe geben.

Aus den aetherischen Lösungen sind sie bisher nicht isoliert (möglicherweise handelt es sich hier um ein Cholesterin).

Der Rest, der nach Behandlung mit Wasser, Amoniak, Essigsäure, Alkohol und Aether zurückbleibt, ist amorph und giebt Xanthoproteinreaktion, enthält keine Basen oder Phosphor. Für Reagentien ist er schwer angreifbar.

Wahrscheinlich besteht er aus geronnenem Eiweiss. Sein Natur ist nicht näher untersucht.

9. Mikrobiologische Untersuchungen.

Unter Berücksichtigung der grossen Rolle die Mikroorganismen im practischen Leben für die Nahrungsmittelbereitung, zum Beispiel in der Milchwirthschaft, spielen, konnte von vorneherein die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, dass Mikroorganismen, und insbesondere Bakterien, in irgend einer Weise bei der Reifung der Pökelhäringe betheiligt wären.

Und selbst wenn man voraussetzen wollte, dass sie bei der

Reifung selbst keinen wesentlichen Einfluss hätten, so konnten sie doch nicht ganz ausser Betracht gesetzt werden.

Durch die Untersuchungen der letzten Jahre war nähmlich eine Reihe, zum Theil ganz überraschender, Daten über die Widerstandskraft der Mikroorganismen und insbesondere der Bakterien gegenüber anorganischen Salzen dargethan.

Koch, Forster und *de Freytag* haben zum Beispiel gefunden, dass es Bacterien giebt, die sehr resistent gegenüber den Wirkungen der Kochsalzsättigung sind (24—25).

Weitere Untersuchungen hierüber sind in den letzten 3—4 Jahren von *Wehmer* (12), *Stadler* (13) *Lachner-Sandoval* (26) und *Alfred Pettersson* (7) mitgetheilt worden.

Es würde zu weit führen auf diese Arbeiten, die theilweise erschienen sind, nachdem ich meine Untersuchungen hierüber im Winter 1899 abgeschlossen hatte, hier näher einzugehen, insbesondere da ich doch unten auf die Lakebefunde von *Wehmer* und *Pettersson* zurückkomme.

Bei directer mikroskopischer Untersuchung von Lakeproben sieht man eine ansehliche Bacterienmenge.

Dass diese, jedenfalls theilweise, lebensfähig waren, musste ich nach den Untersuchungen von *Wehmer* voraussetzen, und es stellte sich für mich zuerst als die wesentlichste Aufgabe heraus, den Gehalt an lebensfähigen Keimen in Lakeproben von verschiedenem Alter festzustellen.

Zu dem Zwecke wurden ca. 30 Proben von norwegischen Fetthäringen von 24 Stunden bis 5 Jahre Einpökelungszeit untersucht.

Es stellte sich heraus, dass die Häringslake, die, wie wir aus Kapitel 5 wissen, immer eine fast salzgesättigte Flüssigkeit ist, einen Keimgehalt zeigt, der gleich nach dem Einsalzen am höchsten ist.

In den ersten Tagen nach dem Einsalzen enthielt die Lake so 100,000 bis über 1,000,000 lebensfähige Keime pro Cm^3.

Ein paar Monate alte Lake enthielt, wie sie von den vollgepackten Tonnen abgezapft wurde, dagegen eine geringere und gewöhnlich mit dem Alter stets abnehmende Anzahl von Keimen, das heisst von mehrere Tausend bis zu einem Minimum von einigen Hundert Keimen pro Cm^3.

Selbst sehr alte Lake, wie sie aus einer 5 Jahre alten, mit Häringen und Lake gefüllten Tonne, enthielt immer noch lebensfähige Bakterien in einer Anzahl von ein bis zwei Hundert pro Cm^3.

Dieses Ergebniss scheint eine Analogie zu repräsentieren zu dem, was man auch sonst über die Vermehrung der Bakterien auf organischen Stoffen, wie zum Beispiel in Kulturen, beobachtet hat, das heisst, dass sie sich im Anfange lebhaft vermehren, während je älter die Kultur wird, ihre Vermehrung abnimmt, und sie dann nach und nach absterben.

Dahingegen kann es scheinen, als ob dieses Verhalten mit einer anderen Beobachtung direct in Wiederspruch steht nähmlich, dass während die Anzahl der Bacterien, die in der Kultur heranwachsen, abnimmt, zu gleicher Zeit, die Menge der Bakterien, die man durch directe mikroskopische Untersuchungen beobachten kann, zunimmt, das heisst bei directer Mikroskopierung der neuen Laken mit relativ hohem Keimgehalt wird nur eine geringere Anzahl gesehen, während man umgekehrt in den älteren Laken, deren Keimgehalt bei Aussaat auf Nährsubstrate gering zu sein scheint, bei directer Mikroskopierung zahllose Mengen von Bacterien beobachten kann.

Wenn man bedenkt, wie oft die bakteriologischen Methoden versagen, wie oft man zum Beispiel nur eine Minderzahl von den faktisch anwesenden, lebenden Bakterien in den Plattenkulturen zum Heranwachsen bringen kann, so wäre die Möglichkeit gewiss da, dass auch die alten Lakeproben eine grosse Anzahl von lebensfähigen und lebensthätigen Bakterien enthalten.

Aber ich mochte doch die natürlichste Erklärung in einer successiven Anhäufung von toten Bakterienleibern suchen.

Während die Bakterien in den mit Fischen voll gepackten Tonnen sich in der Lake eine ganze Reihe von Jahren nicht allein lebend erhalten, sondern sich daselbst wahrscheinlich auch vermehren, erwiesen junge abgezapfte Laken, die in verchlossenen Flaschen ein halbes bis einem Jahre aufbewahrt wurden, ohne mit Fischkörpern in Berührung zu kommen, sich als frei von keimfähigen Bakterien.

Es scheint mit anderen Worten, als ob die Lakebakterien unter den ungunstigen Vegetationsverhältnissen, welche die salzgesättigten Lake bietet, nur im Stande sind sich in Gegenwart der Fischkörper

für längere Zeit am Leben zu erhalten. Ob dies damit zusammenhängt oder erklärt werden kann, dass das Häringsfleisch eine geringere Salzspannung hat, lasse ich vorlänfig dahingestellt.

Indessen sei doch erwähnt, dass eine geringe Erhöhung des Wassergehaltes, wie sie zum Beispiel durch das Hinstellen der Lakeproben in feuchtem Raume verursacht wird, im Stande ist, trotzdem hier nur von einer geringen Verminderung des Salzgehaltes die Rede sein kann, ein schnelles Steigen des Keimgehaltes herbeizuführen, was sich schon makroskopisch erkennen lässt.

Die gefundenen Bakterienformen stellen ein Gewimmel von Arten dar, ohne dass es scheint, als ob einzelne typische Formen vorliegen.

Mehrere waren Pigmentbakterien in gelben Farben. Die meisten Gelatinekulturen wurden im Laufe von kurzerer oder längerer Zeit verflüssigt.

Was die Bakterienformen betrifft, so war es auffallend, dass kleine Kokken und kurze Stäbchen durchgehend hervortraten. Grössere Bacillen waren in absoluter Minorität und fehlten fast immer in vollständig unverdorbenen Proben.

Diese Beobachtungen stimmten ausser mit der allgemeinen bacteriologischen Erfahrung, dass die Kokken sich gegen der meisten Agentien am resistentesten zeigen, auch mit den von *Petterson* (7) gemachten speciellen Erfahrungen überein.

Was die Lakebakterien im Allgemeinen betrifft, so müssen sie als fakultative Fäulnissbakterien, deren Wirksamkeit auf Grund des hohen Salzgehaltes modificiert ist, bezeichnet werden.

Vergrössert man den Wassergehalt der Lake so viel, wie zum Beispiel durch eine sterile Verdünnung mit weniger als ihr halbe Volumen Wasser, so tritt in kurzer Zeit eine typische, stinkende Fäulniss ein. Die hiermit angestellten Thierversuche haben zu keinen sicheren Resultate geführt, und werden deswegen nicht erwähnt.

Von anderen Mikroorganismen wurden bei den Kulturversuchen in fast allen Proben eine geringere Anzahl von Schimmelpilze gefunden (Die gewöhnlichen Arten von Penicillium und Mucor).

Im Gegensatz zu den von *Wehmer* und *Pettersson* gemachten Beobachtungen ist es mir nicht geglückt Hefepilze nachzuweisen,

trotzdem ich 30 verschiedene norwegische Häringslakeproben durch Kulturversuche wie direct unter dem Mikroskop untersucht habe.

Ebenso wenig ist es mir bei Untersuchung von holländischen Lakeproben mit gewöhnlichen oder mit speciellen Nährböden geglückt Hefepilze nachzuweisen.

Wie ich in dem nächsten Kapitel näher entwickeln werde, hat es sich herausgestellt, dass die Mikroorganismen keine wesentlichere Bedeutung für die Reifung haben, trotzdem sie wohl mit in Betracht gezogen werden müssen, und ich will deswegen auch nicht näher auf diese sicher wohl zufällige Abweichung in den Befunden näher eingehen.

10. Beruht das Reifen der Pökelhäringe auf Autolyse?

Aus den in den voranstehenden Abschnitten aufgeführten, an frischen und gepökelten Häringen respektive Extracten aus frischen. Häringen und Häringslake gemachten, Beobachtungen geht hervor, dass die gepökelten Häringe ausser einer veränderten allgemeinen Zusammensetzung auch in physiologischchemischer Hinsicht qualitative Verschiedenheiten darbieten.

Von diesen ist die Anwesenheit von Xanthinbasen und Amidosäuren speciell hervorzuheben.

Ausserdem kann man aus den Zahlen der Stickstoffvertheilung in Laken und Häringsextrakten schliessen, dass die Pökelhäringe mehrere stickstoffhaltige Körper enthalten, die in den frischen nicht vorhanden waren; jedenfalls die anderen Antheile der Moleküle aus denen die Xanthinbasen und Amidosäuren gebildet sind, ohne dass diese Körper bisher zur Identifikation kamen.

Eben in der Bildung dieser und anderer Körper, oder richtiger ausgedrückt in den Processen, die diese Körper bilden, besteht, glaube ich, die Reifung, denn es ist notorisch, dass die Häringe gesalzen sein können ohne reif zu sein; auf einer Salzwirkung allein kann also die Reifung nicht beruhen.

Dass man es in der Hauptsache hier nicht mit einer Salzwirkung zu thun hat, geht auch aus der qualitativen Zusammensetzung der Fette in frischen und gepökelten Häringen wie sie in der Tabelle 9 zusammengestellt ist, hervor:

Tabelle 9:

Art der Häringe	Zeit nach dem Einpökeln	Das durch Kochen mit Wasser ausgeschmolzene Fett hat:	
		Säurezahl	Jodzahl
Norwegische	0	0,6	131,2
—„—	0	0,8	
Holländische	14—30 Tage	10,6	134
—„—	?	30,2	122
Norwegische	9 Monaten	37,0	127,9

Man sieht, dass die Fette der gepökelten Häringe eine bedeutend höhere mit der Dauer der Einpökelungszeit steigende Säurezahl haben; und dies kann nur dadurch erklärt werden, dass die Neutralfette sich während des Reifens allmählich verseifen, das heisst, dass sie freie nicht wasserlösliche Fettsäuren abgespalten haben, Spaltungen, die nach den bei dem Reifen der Käse gemachten Erfahrungen unzweifelhaft auf Processe enzymatischer Natur zurückzuführen sind.

Was die hydrolytische Spaltung des Eiweissmoleküls angeht, so darf man wohl gegenwärtig mit Sicherheit annehmen, dass sie nicht, wie es *Dastre* (27) für die Fibrinolyse behauptet hat, auf einer „lösenden" Wirkung des Kochsalzes beruht, sondern auf fermentativen Processen, obwohl man nicht die Möglichkeit ausser Betracht lassen kann, dass die Salzspannung dabei in irgend einer Weise betheiligt ist.

Kann man mit ziehmlicher Sicherheit sagen, dass die chemischen Veränderungen beim Reifen der Pökelhäringe enzymatischer Natur sind, so ist die nächste Frage, ob diese Processe durch die Enzyme des Fischfleisches, oder durch die gerade im Anfange in so reichlicher Menge auftretenden Bakterien, oder schliesslich

durch Zusammenwirken der Enzyme dieser beiden Zellentypen eingeleitet werden.

Nach den in den letzten Jahren von der Hofmeisterschen Schule über Autolyse der thierischen und pflanzlichen Geweben gernachten Erfahrungen, denen ähnliche Untersuchungen von *Salkowski* vorangegangen waren (28), ist es als gesicherte Thatsache zu betrachten, dass eine Reihe von Processen, die man früher auf bakterielle Faülniss bezog, in derselben oder wenigstens ähnlicher Weise ohne Bakterien verlaufen, dass sie also durch Agentien, die schon in der lebenden Zelle gegeben waren, veranlasst werden.

Eine andere Frage ist es, ob die Bakterien mitbetheiligt sind oder anders ausgedrückt, ob sie die von den Geweben selbst eingeleiteten Processe abändern oder fördern. Beim Reifen von Häringen ist jedenfalls die Abspaltung von Xanthinbasen nicht auf Bakterienwirkung direct, oder auf von den Bakterien ausgeschiedene Enzymen zurückzuführen. Frische Häringe, die durch Kochen sterilisiert waren (wodurch die Enzyme vernichtet wurden), und nachträglich durch die Bakterien des Häringsdarmes in Faülniss geriethen, erwiesen sich nähmlich als von Xanthinbasen frei.

Die Bildung von Amidosäuren kann dagegen ebenso gut eine reine Bakterienwirkung sein. Wie es sich in dieser Richtung mit den anderen Stickstoffkörpern der Lake verhält, habe ich bisher nicht untersuchen können, da mein zu diesem Zwecke vorbereitetes Material, während der jüngsten Untersuchungen nicht zugänglich war.

Was die Bildung der ersten hydrolytischen Spaltungsprodukte des Eiweisses betrifft, kann sie ebenso gut durch Bakterien wie durch Muskelenzyme verursacht werden.

Die Anwesenheit von proteolytischen Enzymen in den Skeletmuskeln der Säugethiere ist zuerst von *Salkowski* nachgewiesen (28).

Durch eigene Versuche habe ich mich davon überzeugt, dass ähnliche Enzyme auch im Fischfleisch vorhanden sind. Weiter habe ich mich davon überzeugt, dass die Enzyme der Skeletmuskeln auch in kochsalzgesättigter Flüssigkeit wirksam sind. Insofern steht der Annahme, dass die Anwesenheit von Albumosen in der Lake auf Autolyse zurückzuführen ist, nichts im Wege.

Eine Spaltung vom Neutralfett kann allerdings durch Bakterien

hervorgerufen werden, aber da das Fett gleichmässig in den Muskeln vertheilt ist, und da vermuthlich keine Bakterien — jedenfalls nicht in Mengen — in die Muskulatur eindringen, muss ich mit Sicherheit behaupten, dass die Fettspaltung ein autolytisches Phänomen ist.

Anders verhält es sich vielleicht mit den aus Eiweiss gebildeten niedrigen Fettsäuren, obwohl auch diese durch Autolyse gebildet werden können.

Wir sehen also, dass die chemischen Zersetzungen beim Reifen theilweise ausschliesslich durch Autolyse Zustande kommen, theilweise aber sowohl durch Autolyse wie auch vermittelst von Bakterien hervorgerufen werden können.

Fragt man, welcher von diesen beiden enzymatischen Processen die wesentliche Rolle spielt, so sei bezüglich der Bakterienwirkungen folgendes bemerkt: Da die Bakterien schwer in die Gewebe eindringen und ferner nach den Untersuchungen von *Lamberts* (bei *Forster*) (13), dass das Innere der Pökelhäringe sich als steril erwiesen hat, und bei meinen eigenen kulturellen wie mikroskopischen Untersuchungen das Häringsfleisch sich wenn nicht absolut steril, so doch jedenfalls als sehr bakterienarm zeigte, so muss sich die Wirksamkeit der Bakterien auf die Lake beschränken.

Haben nun die von den Bakterien gebildeten Produkte speciell einen besonderen Einfluss auf den Geschmack, und können sie überhaupt, nachdem sie in der Lake entstanden sind, nachträglich in die Muskeln hineindiffundieren?

Beide Fragen sind experimentel schwer zu beantworten, aber ich glaube, dass sie indirect ihre Beantwortung finden.

Eine Frage, die wir noch nicht berührt haben, ist, ob das Rohmaterial selbst eine Rolle beim Reifen spielt. Man salzt nähmlich Häringe, Lachs, Makrele, und diese Fische werden in dem gepökelten Zustande geniessbar, sie werden reif. Dagegen salzt man Dorsche, Schellfische und andere magere Fische, ohne dass sie reifen, und diese Fische werden erst nach dem Kochen oder anderweisiger Zubereitung geniessbar.

Kurz: Die fetten Fische machen einen Reifungsproces durch, die mageren nicht.

Im Hinblick hierauf erscheint es als nahezu sicher, dass die Spaltung der Neutralfette beim Pökeln eine grosse Rolle spielt; — und dies ist eine Spaltung rein autolytischer Natur.

Die Xanthinbasen, denen ja gewöhnlich eine Bedeutung für den Geschmack zugelegt wird, verdanken wir auch den autolytischen Vorgängen.

Aus den verschiedenen, eben besprochenen, Befunden stellt es sich also mit Warscheinlichkeit heraus, dass die Autolyse von den beiden in Rede kommenden fermentativen Processen derjenige ist, der den Haupteinfluss auf den Reifungsvorgang ausübt.

Durch Versuche habe ich mich von der Richtigkeit dieser Annahme näher überzeugt.

Werden nähmlich die Häringe eingesalzen unter Zusats von antiseptisch wirkenden Salzen, die eine Bacterienwirkung, aber nicht die Enzymwirkungen vernichten, so erhält man trotz des Fehlens von Bakterien Pökelhäringe, die von den Practikern als reif bezeichnet werden.

In Verbindung hiermit muss ich erwähnen, dass ich im Winter 1900 bei einem Karpfen, den ich längere Zeit im Eisschranke aufbewahrte, beobachtete, dass das Fleisch im Inneren sich zu erweichern anfing und einen eigenthümlichen „Haut Gout" bekam, ehe die Bakterien eingedrungen waren.

Die ganze Erscheinung errinnerte auffallend an die bei wenig gesalzenen Forellen und Lachsen (Norw. Syn. = „Rakörret) auftretenden Processen.

11. Resultat:

Als Hauptresultat der in den voranstehenden Abschnitten referierten Untersuchungen hat sich ergeben, dass das eigenthümliche Reifen der Pökelhäringe auf autolytischen Processen beruht, die durch Agentien (Enzyme), die schon in den lebenden Muskel-Zellen gegeben waren, bewirkt werden.

Wie es scheint, brauchen die in der ersten Zeit, wo eben das Reifen sich vollzieht, so reichlich auftretenden Bakterien nicht am Reifungsprocess betheiligt zu sein, obwohl sie in Praxi die Menge einiger autolytisch gebildeter Producte vermehren.

Einige von den auftretenden Spaltungen, wie zum Beispiel die Bildung der Xanthinbasen und die Verseifung der Fette können überhaupt nicht bakteriellen Ursprungs sein, während die in reichlichen Mengen gebildeten Amidosäuren sowohl durch Zell — wie Bakterien — Enzyme gebildet sein können.

Aus der Thatsache, dass die Bakterien nicht notwendig zum Reifen sind, darf man natürlich nicht schliessen, dass sie ohne jede practische Bedeutung oder gar ein lästiges Übel sind.

12. Literatur.

1. RUBNER, MAX. Notiz über ein mit Kochsalz imprägniertes Muskelfleisch. 1877. *Zeitschrift f. Biologi. Bd. XIII.*
2. VOIT, ERVIN. Ueber die Veränderungen des Fleisches beim Einpökeln. 1879. *Zeitschrift f. Biologi, Bd. XV.*
3. POLENSKE, E. Ueber den Verlust, welchen das Rindfleisch an Nährwerth durch das Pökeln erleidet etc. 1891. *Arbeiten aus dem Kaiserlich. Gesundheitsamte, Bd. VII.*
4. NOTHWANG, FR. Der Salpetergehalt verschiedener Fleischwaaren und der Pökelprocess. 1891. *Archiv f. Hygiene, Bd. XVI.*
5. ALMÈN, AUGUST. Analyse des Fleisches einiger Fische. *Nova Acta Reg. Soc. Upsal. Vol. extra ord. 1877.*
6. MÖRNER, CARL TH. Ueber ein eigenthümliches Nahrungsmittel nebst einigen Beobachtungen über darin Angetroffene Faulnissbasen 1896—97. *Hoppe-Seylers Zeitschrift, Bd. XXII.*
7. PETTERSSON, ALFRED. Experimentelle Untersuchungen über das Conserviren von Fisch und Fleisch mit Salzen. 1900. *Archiv f. Hygiene, Bd. XXXVII.*
8. WERTHEIM. 1851 s. *Liebigs Jahresbericht 1851.*

9. HOFMAN und WINKLES. 1855. S. *Annalen d. Chemie und Pharmacie XCIII.*
10. TOLLENS. 1866 S. *Zeitschrift f. Chemie. 1866.*
11. BRIEGER, L. 1886. *Untersuchungen über Ptomaine III Theil s. 47 u. f.*
12. WEHMER, CARL. Zur Bakteriologi und Chemie der Häringslake I Die Salzhefe. *Centralblatt f. Bakteriologi. II Abth. 1897.* Unter denselben Titel auch in *Abhandlungen des deutschen Seefischereivereins, Bd. III. 1898. No. 1.*
13. STADLER, E. Ueber die Einwirkung von Kochsalz auf Bakterien, die bei Fleischvergiftungen eine Rolle spielen. *Archiv f. Hygiene, Bd. XXXV.*
14. SCHMIDT-NIELSEN SIGVAL:
    a) Pökelversuche mit Fischfleisch. 1897. *Archiv for Mathematik og Naturvidenskab, Bd. XIII, No. 5.*
    b) Chemical and microbiological Investigations on the Curing of Herring. 1900. *Report on Norwegian Fishery and Marim Investigations Vol. I, No. 8.*
15. *Vereinbaarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs und Genusmitteln. Berlin 1897. I s. 1—2.*
16. SPIRO, KARL. Ueber die Beeinflüssigung d. Eiweisscoagulation durch stickstoffhaltige Substanzen. 1900. *Hoppe-Seylers Zeitschr. Bd. XXX.*
17. PAULI. Die physikalischen Zustandsänderungen der Eiweisskörper. *Pflügers Archiv, Bd. 78. 1899.*
18. KÖNIG, J. Die Untersuchung landwirth. und gewerb-wichtiger Stoffe. 1898. S. 200.
19. KRÜGER, MARTIN, in *Hoppe-Seylers Zeitschrift, Bd. 18.*
20. BENEDIKT, RUDOLF. Analyse der Fette und Wachsarten III Aufl. 1897.
21. KÖNIG, J. Die menschlichen Nahrungs und Genussmittel, Bd. I, S. 200.
22. HAMMARSTEN, OLOF. Physiologische Chemie 1899. S. 117.
23. v. FÜRTH, OTTO. Ueber die Eiweisskörper des Muskelplasmas. *Schmiedebergs Archiv, Bd. XXXVI.*

24. KOCH, R. Ueber Desinfektion *Mittheilungen aus d. Kais. Gesundheitsamte, Bd. I 1881.*

25. DE FREYTAG. Ueber die Einwirkung Concentrierten Kochsalzlösungen auf Bakterien. *Archiv f. Hygiene, Bd. XI.*

26. LACHNER-SANDOVAL. Ueber Strahlenpilze. 1898. S. 54. (Disert. Strassburg.)

27. DASTRE, A. *Archives de Physiol.* Vol. V et VI; *Compte Rendu* Vol. 120.

28. SALKOWSKI, E. Ueber Autodigestion der Organe. *Zeitschr. f. Klinische Medicin, Bd. XVII Supl.*

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

166188

QR117
S3

BIOLOGY
LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY